

Das Oxidationsverhalten dünner Kupferaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden bei Raumtemperatur und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

LUKAS BECK

aus Winterthur ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J. R. Günter

und Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft

Das Oxidationsverhalten dünner Kupferaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden bei Raumtemperatur und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

LUKAS BECK

aus Winterthur ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J. R. Günter

und Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Allen,
die während dieser Zeit
mit Rat
und Tat
mir beiseite gestanden,
möchte ich hier herzlich danken

Lukas Beck



Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung und Literaturübersicht	7
1.1. Einführung	7
1.2. Systemwahl	10
1.3. Literaturübersicht	13
2. Präparatives	18
2.1. Herstellung der Metallschicht	18
2.2. Oxidation der Kupferschicht	23
2.3. Präparation der Schichten für die Transmissions-Elektronenmikroskopie	24
3. Transmissions-Elektronenmikroskopische Untersuchungen	26
3.1. Zur Auswahl der verwendeten Kupferschichten	26
3.2. Charakterisierung der Kupferschichten auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen	32
3.3. Charakterisierung der Kupferschichten auf Presslingen	40
3.4. Morphologische Veränderungen während der Oxidation der Kupferschicht	43
3.5. Der generelle Einfluss der Alkalihalogenid-Substrate auf die Reaktivität von Kupfer	50

4. Untersuchungen der Oxidationskinetik dünner Kupferschichten an Luft	54
4.1. Zur Methodenwahl	54
4.2. Mikrogravimetrie	56
4.3. Photometrie	58
4.4. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	59
4.5. Erfassung der Oxidationsgeschwindigkeit mittels Röntgendiffraktometrie	67
4.6. Beschreibung der Kinetik	82
5. Ergänzende Untersuchungen	101
5.1. Orientierungsbeziehungen zwischen Substrat, Kupfer und Kupfer(I)-oxid	101
5.2. Analyse der Verbreiterung von Röntgenreflexen	110
5.3. Analytische Untersuchung der Produktschicht	118
5.4. Lichtmikroskopische Beobachtungen	121
5.5. Hygroskopizität und Löslichkeit der Substrate	123
6. Zusammenfassung	129
7. Literaturverzeichnis	135

1. Problemstellung und Literaturübersicht

1.1. Einführung

Die Forschung auf dem Gebiete der dünnen Schichten wurde durch die Entwicklung der modernen Optik und Elektronik stark gefördert.

In der Optik werden dünne, amorphe und polykristalline Filme als Entspiegelungsschichten, für Filter und zur Herstellung totalreflektierender Oberflächen verwendet. Als Materialien sind harte Oxide, Sulfide und Fluoride gebräuchlich. Diese Schichten werden heute ausschliesslich durch Aufdampfen im Vakuum erzeugt [1].

Polykristalline und einkristalline Schichten werden vor allem in der Mikroelektronik benötigt. Die Palette der verwendeten Materialien für die passiven elektronischen Bauteile ist sehr breit und umfasst viele Metalle und Oxide [2]. Die aktiven elektronischen Bauteile werden vor allem aus dotiertem Si, Ge und GaAs hergestellt. Perfekt einkristalline Schichten sind häufig Bedingung für eine gute Qualität der resultierenden elektronischen Schaltelemente.

Einkristalline Schichten werden heute vor allem durch Aufdampfen auf ebenfalls einkristalline Substrate im Vakuum erzeugt. Durch die Symmetrie der Oberfläche des Substrats wird in diesem Fall für die aufwachsende Depositschicht eine bestimmte kristallographische Orientierung vorgegeben. Dieses Phänomen wird mit 'Epitaxie' bezeichnet.

Wird eine Schicht epitaktisch auf einem Substrat abgeschieden, beobachtet man häufig, dass die kristallographischen Daten des Deposits eine definierte Veränderung erfahren. Kristallographische Achsen können verlängert oder verkürzt sein und die Symmetrie kann erniedrigt oder als Pseudosymmetrie scheinbar erhöht werden.

Mit der Veränderung der kristallographischen Daten gehen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften einher. Diese bestimmen direkt auch das chemische Verhalten der Depositschicht. Obwohl viel über die physikalischen Eigenschaften dünner Schichten bekannt ist, wurden die Veränderungen der chemischen Reaktivität bisher einzig in einer Arbeit von Asper [3] am System Kupfer(I)-oxid auf Kupfer nachgewiesen. Hier konnte die Beeinflussung der chemischen Reaktivität rein auf die epitaktische Verzerrung des Cu_2O -Gitters zurückgeführt werden.

Dass die Verhältnisse nicht überall so übersichtlich sind, zeigen zwei Arbeiten aus den Jahren 1977 und 1978 [4,5]. In beiden Fällen wurde beobachtet, dass dünne Kupferschichten, die auf Glasoberflächen abgeschieden wurden, relativ rasch oxidieren. Da Gläser amorph sind, fällt hier eine Erklärung durch die epitaktische Verzerrung a priori dahin. Es muss darum noch andere als kristallographische Faktoren geben, welche die chemische Reaktivität von dünnen Schichten zu beeinflussen vermögen. Zur Diskussion gestellt werden können beispielsweise:

- eine direkte Beteiligung des Substrats an einer

Reaktion der dünnen Schicht (katalytische Wirkung des Substrats)

- Adsorbtionseigenschaften des Substrats, welche eine lokale Veränderung der von aussen angelegten und beobachtbaren Reaktionsbedingungen am Ort der Reaktion bewirken (z.B.: H_2O -Adsorbtionsschichten an hygroskopischen Substraten).
- Kristallbaufehler, welche sich in Oberflächennähe physikalisch anders verhalten als im Innern massiver Proben, wodurch auch die chemische Reaktivität von Substanzen mit hoher spezifischer Oberfläche beeinflusst werden kann.

Zu derartigen Fragen finden sich in der Literatur keine eingehenden Untersuchungen.

1.2. Systemwahl

Um den oben erwähnten Fragen nachzugehen, muss ein geeignetes Modellsystem gewählt werden. Untersucht werden sollten möglichst dünne Filme, bei denen der erwartete Effekt einer veränderten chemischen Reaktivität vermutlich besonders stark ins Gewicht fällt.

1.2.1. Untersuchungsmethoden

Dünne Schichten unter etwa 1000 Å besitzen oft eine Inselstruktur, d.h. sie sind aus einzelnen kleinen Kristalliten zusammengesetzt, die sich nur teilweise berühren. Die Dimensionen der Körner in der Schichtebene liegen i.a. in der Größenordnung der Schichtdicke. Um bei morphologischen Untersuchungen solch kleine Teilchen noch abbilden zu können, kommt nur die Transmissionselektronenmikroskopie in Frage. Aus der Feinbereichselektronendiffraktion an der gleichen Probe könne zudem wertvolle strukturelle Informationen erhalten werden.

Weitere geeignete Untersuchungsmethoden sollen später dem bearbeiteten System entsprechend gewählt werden.

1.2.2. Bedingungen an ein geeignetes System

Das zu wählende System Substrat-Deposit sollte folgenden Bedingungen erfüllen:

- 1) Die Schicht soll aus einem Material bestehen, welches einfache, in ihrem zeitlichen Ablauf kontrollierbare Reaktionen zulässt.

- 2) Die Schicht selbst, sowie ihr Reaktionsprodukt sollen ohne übertriebene Vorsichtsmassnahmen an der Luft handhabbar sein.
- 3) Zwischen Substrat und Deposit soll eine epitaktische Orientierungsbeziehung bestehen.

Aus der Tatsache, dass vor allem elektronenmikroskopische Methoden zur Untersuchung anzuwenden sind, folgt zusätzlich:

- 4) Die Schicht, sowie ihr Reaktionsprodukt müssen direkt präpariert werden können, d.h. sie sollen beide möglichst unversehrt vom Substrat ablösbar sein.

1.2.3. Voruntersuchungen

Ein System, welches die oben postulierten Bedingungen erfüllt, konnte in dünnen Aufdampfschichten aus Kupfer auf Alkalihalogenid-Substraten gefunden werden.

Qualitative Voruntersuchungen an diesem System zeigten, dass die Aufdampfschichten je nach dem Zeitpunkt ihrer Herstellung an der Aussenluft schnell oder nur sehr langsam ihre kupferglänzende Farbe verloren und gelb wurden. Diese Farbänderung konnte auf die Oxidation des Kupfers zurückgeführt werden. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit mit der zur Zeit der Herstellung herrschenden Luftfeuchtigkeit in Zusammenhang steht. Schichten, die trocken im Exsikkator gelagert wurden, oxidierten nicht merklich.

1.2.4. Aufgabenstellung

Wie aus den Voruntersuchungen und der Literatur hervorgeht (vgl. Zf. 1.3.), zeigen dünne Kupferschichten, welche auf verschiedenartigen Substraten abgeschieden wurden, gegenüber massivem Kupfer eine deutlich erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit an Luft bei Raumtemperatur. Die Oxidationsgeschwindigkeit scheint dabei u.a.auch vom Wasserdampfdruck abhängig zu sein.

Folgende Punkte sollen in dieser Arbeit behandelt werden:

- 1) Als Grundlage der Untersuchungen ist die Eduktschicht und ihr Reaktionsverlauf mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur morphologisch möglichst umfassend zu beschreiben.
- 2) Eine genaue Analyse der epitaktischen Orientierungsbeziehungen bei der Reaktion soll weitere Anhaltspunkte für die Wechselwirkungen von Substrat, Metall und Oxid liefern.
- 3) Es soll so quantitativ wie möglich analysiert werden, was für ein Zusammenhang zwischen Oxidationsgeschwindigkeit und Wasserdampfdruck besteht.
- 4) Es soll überprüft werden, ob die schnelle Oxidation der Kupferschicht auf einem Einfluss des Substrats beruht.

1.3. Literaturübersicht

1.3.1. Phasen im System Kupfer-Sauerstoff

Bei der Oxidation von Kupfermetall erhält man je nach Bedingungen zwei Oxide, welche den Oxidationsstufen +I und +II von Kupfer zugeordnet werden.

Das Oxid des zweiwertigen Kupfers, CuO , ist bei Normaldruck nur etwa zwischen 250 und 900°C thermodynamisch stabil. Bei Raumtemperatur stellt Cu_2O die stabile Phase dar [6].

Unter speziellen Bedingungen werden stöchiometrisch nicht genau definierbare Zwischenstufen zwischen den Oxiden des ein- und zweiwertigen Kupfers beobachtet. So reagieren dünne Kupferschichten bei niedrigen Temperaturen zu $\text{CuO}_{0.67}$ (vgl. Zf. 1.3.2.3.), welches im Wesentlichen die Cu_2O -Struktur aufweist. Als Mineral bekannt ist eine tetragonale Phase mit einer Zusammensetzung zwischen Cu_4O_3 und Cu_8O_7 mit dem Namen Paramelaconit [7,8], deren Struktur sowohl zu Cu_2O als auch zu CuO Verwandtschaft zeigt.

Die Kristallsymmetrie der Oxide nimmt mit zunehmender Oxidationsstufe von kubisch bei Cu_2O (Cuprit) über tetragonal (Paramelaconit) zu monoklin bei CuO (Tenorit) ab.

1.3.2. Oxidationsverhalten von Kupfer

1.3.2.1. Oxidation in reiner Atmosphäre

Untersuchungen über die Oxidation von metallischem Kupfer wurden über den gesamten zugänglichen Temperatur-

bereich von -200°C bis zum Schmelzpunkt von Kupfer beschrieben. Da die Literatur sehr umfangreich ist, schien es angebracht, sich vor allem auf das Studium der Sekundärliteratur zu beschränken. Tylecote [11] sowie Rönquist und Fischmeister [6] veröffentlichten umfangreiche Review-Artikel zu diesem Thema. Einige spezielle Gebiete, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung sind, wurden in der Primärliteratur nachgeschlagen. Wo nichts anderes vermerkt ist, sind die folgenden Angaben dem Uebersichtsartikel von Rönquist et al. [6] entnommen.

Bei Raumtemperatur und darunter bildet sich zwischen 10^{-3} und 10^{+3} bar O_2 -Druck auf der Kupferoberfläche eine dünne Oxidschicht aus Cu_2O , welche das darunterliegende Metall vor einer weiteren Oxidation schützt. Bei Raumtemperatur beträgt die Schichtdicke dieser Oxidhaut $7-16 \text{ \AA}$, je nach Kristallfläche, welche der Luft (bzw. O_2 -Atmosphäre) ausgesetzt wird. Oberhalb etwa 50°C beginnt die Oxidschicht ihre Schutzwirkung zu verlieren [9,10].

Ueber 200°C tritt auch CuO als Oxidationsprodukt auf, jedoch wird bei der Oxidation von Kupferoberflächen immer ein gewisser Anteil an Cu_2O beobachtet. Zu Beginn der Oxidation tritt, wie aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen hervorgeht, primär immer nur Cu_2O auf. Nach Rönquist [6] existieren dabei verschiedene Ansichten über die Bedingungen, welche zur Bildung von CuO -Anteilen in den Oxidschichten führen. Die einen Autoren führten die Schichtdicke der Oxidschicht als auslösenden Grund an und versuchten sogar ihren kritischen Wert zu messen, andere

vermuteten, dass CuO erst auftritt, sobald sich eine kompakte Cu₂O-Schicht gleich welcher Dicke gebildet hat.

Bei den Untersuchungen über die Kinetik der Kupferoxidation werden verschiedene Geschwindigkeitsgesetze beobachtet, je nach der Temperatur, bei welcher oxidiert wird. Bei tiefen Temperaturen wird das invers logarithmische Gesetz beobachtet. Mit steigender Temperatur folgen dann das logarithmische, das kubische und das parabolische Wachstum (vgl. Tab. 1). Eine konsistente Zuordnung von Geschwindigkeitsgesetzen, welche durch verschiedene Autoren bestimmt wurden, zu bestimmten Temperaturintervallen ist jedoch nicht möglich, da noch andere Faktoren als die Temperatur die Reaktionskinetik beeinflussen.

Gesetz:	Formel:	Temperaturbereich:
invers log.	$\frac{t}{m} = k \cdot \log \left(\frac{t}{\tau} + 1 \right)$	-200 - +100°C
logarithm.	$m = k \cdot \log \left(\frac{t}{\tau} + 1 \right)$	0 - +200°C
kubisch	$m^3 = k \cdot t$	+120 - +600°C
parabolisch	$m^2 = k \cdot t$	über +500°C

Tab. 1: Geltungsbereich verschiedener Geschwindigkeitsgesetze für die Kupferoxidation. m=Massezunahme, k, τ =Konstanten, t=Zeitvariable

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Anwendbarkeit entsprechender Geschwindigkeitsgesetze hängt auch stark von der Oberflächenorientierung des untersuchten Kupferkristalls ab. Im allgemeinen wird auf der (100)-Fläche die

grösste Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, dann folgen (111), (110) und (311). Die Reihenfolge der Kristallflächen bezüglich ihrer Oxidationsgeschwindigkeit kann aber bei Veränderung der Bedingungen stark variieren. So beobachteten Autoren, welche ihre Experimente bei 900°C durchführten, eine gegenüber obigen Angaben nahezu umgekehrte Reihenfolge [6].

1.3.2.2. Einfluss von Verunreinigungen der Atmosphäre auf die Oxidation

Der Einfluss verunreinigter Atmosphäre auf die Oxidationsgeschwindigkeit wird von Tylecote [11] in seinem Uebersichtsartikel erwähnt. Danach wurde der Einfluss von SO_2 , H_2O und HCl untersucht. H_2O soll dabei nur bei niederen Temperaturen (um 100°C) einen merklichen Einfluss zeigen. Eine sehr starke Beschleunigung der Oxidation bewirkt ein Gemisch von H_2O und SO_2 . Auch HCl soll die Korrosion von Kupfer merklich beschleunigen.

1.3.2.3. Oxidation dünner Kupferfolien

Bei den in der Literatur untersuchten Schichten handelt es sich immer um Filme, welche auf einem Substrat aufgewachsen waren. Solche Präparate scheinen ganz besondere chemische Eigenschaften zu besitzen.

Clarke, Czanderna und andere [12 - 15] untersuchten das Oxidationsverhalten von dünnen einkristallinen Filmen auf NaCl -(100)-Spaltflächen, 200 - 1600 Å dick. Zwischen 120 und 200°C entsteht dabei bei einem O_2 -Druck um 100 torr

ein Oxid mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{CuO}_{0.67}$, welches erst bei $220 - 250^{\circ}\text{C}$ zu CuO weiterreagiert [12]. Die Reaktion verläuft streng topotaktisch. Die Kristallstruktur von $\text{CuO}_{0.67}$ ist der von Cu_2O nahe verwandt, Gitterkonstanten und Symmetrie bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Die Orientierungsbeziehung zwischen Edukt-(Cu) und Produktfilm ($\text{CuO}_{0.67}$) lautet $(001)\text{Cu} // (001)\text{CuO}_{0.67}$ und $[110]\text{Cu} // [110]\text{CuO}_{0.67}$ [13]. Das gleiche Oxidationsverhalten zeigen auch dünne, nicht orientierte Kupferfilme auf Pyrex-Glas [14]. Diese lassen sich nach der Oxidation schon bei Raumtemperatur durch langes Stehen in H_2 -Atmosphäre fast vollständig zu Cu zurückreduzieren [15].

Einige Hinweise in der neueren Literatur deuten darauf hin, dass sich dünne Kupferfilme schon bei Raumtemperatur vollständig zu Cu_2O oxidieren lassen.

Franco und Patel [5] untersuchten Cu-Filme auf Glassubstraten, welche sie mit verschiedenen gasförmigen Halogenen behandelten. Bei der Reaktion zu den entsprechenden Cu(I)-halogeniden blieb dabei die (111)-Textur der Cu-Schicht erhalten. Im weiteren beobachteten sie, dass ihre Schichten auch an der Luft in wenigen Tagen spontan vollständig oxidierten. Auch hier wurde die Aufrechterhaltung einer Vorzugsorientierung beobachtet.

DelCueto und Shevchik [4] untersuchten ebenfalls Kupferfilme auf Glas (Dicke $30 - 200 \text{ \AA}$). Sie bemerkten, dass die dünnsten Filme, welche sie untersuchten, schon vor der eigentlichen Oxidation bei 300°C an der Luft eine ähnliche radiale Dichteverteilung aufwiesen, wie die oxidierten Proben und schlossen daraus, dass dünne Filme von Kupfer schon bei Raumtemperatur oxidieren können.

2. Präparatives

2.1. Herstellung der Metallschicht

Die Kupferschichten wurden durch Aufdampfen im Vakuum erhalten.

2.1.1. Aufdampfgut

Als Aufdampfgut wurde metallisches Kupfer der Firma Fluka AG, Buchs, der Qualität 'puriss.' verwendet, welches nach Angabe des Herstellers 99.999% Cu enthält.

2.1.2. Substrate

Als Substrate wurden Presspillen der Alkalihalogenide KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr und RbI benützt, sowie dünne Glasplättchen. Für weitere Experimente wurden Einkristallplättchen aus KCl, KBr und vereinzelt auch NaBr eingesetzt.

Bei den zum Pressen verwendeten Alkalihalogenidpulvern handelte es sich jeweils um reinste Qualitäten (Fluka: 'puriss.', Merck: 'zur Analyse' und 'suprapur'). Es wurden daraus durch Belasten mit 15 t Tabletten von 16 mm Durchmesser hergestellt. Die Einkristalle, welche der Herstellung der Kristallplättchen dienten, wurden nach Czochralsky aus der Schmelze gezogen und mit Hilfe einer Rasierklinge gespalten.

2.1.3. Allgemeine Aufdampfbedingungen

Als Verdampfungsquelle diente ein Molybdänschiffchen, welches zur Erhitzung als elektrischer Widerstand geschaltet wurde. Die Einwaage betrug je nach angestrebter Schichtdicke 7 bis 26 mg Cu.

Die Alkalihalogenid-Substrate wurden hängend auf einem heizbaren Träger montiert, der sich 150 mm über der Verdampfungsquelle befand, und auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Der Restgasdruck in der Aufdampfanlage (Edwards 306) betrug jeweils zwischen 10^{-6} und 10^{-5} torr (genaue Werte vgl. Tab.2). Die Aufdampfrate konnte aus der Dauer des Abscheidungs Vorganges auf 30 - 100 Å pro Minute geschätzt werden.

2.1.4. Schichtdickenbestimmung

Zur Schichtdickenbestimmung wurde die Aufdampfanlage mit einer Quarzmikrowaage des Typs QSG 201 D von Balzers ausgerüstet. Diese diente dazu, die Korrelation zwischen Aufdampfgut-Einwaage und erzielter Schichtdicke genau auszumessen. Wie Abb. 1 zeigt, wurde dabei ein linearer Zusammenhang festgestellt. (Eine direkte Messung während des Aufdampfvorganges konnte mit der Quarzmikrowaage nicht vorgenommen werden, da die Messzelle Temperaturen über 70°C nicht erträgt.)

Der festgestellte lineare Zusammenhang zwischen Einwaage und Schichtdicke kann mit einem einfachen geometri-

Tabelle 2: Zusammenstellung der Herstellungsbedingungen
der wichtigsten Präparate

Nr.	T _{Substr.} [°C]	Druck [torr]	Einwaage Kupfer [mgCu]	Sch.- dicke [Å] *	Dauer [min.]	Substrate e: Einkristalle p: Presspillen
45	240	$3 \cdot 10^{-6}$	22.0	490	4	e: KCl
46	247	$3 \cdot 10^{-6}$	22.0	490	7	e: KCl
48	297	$2 \cdot 10^{-5}$	21.8	490	10	e: KBr
49	270	$1 \cdot 10^{-6}$	7.3	160	10	e: KCl, NaBr
51	140	$1 \cdot 10^{-5}$	7.3	160	5	e: KCl, KBr, NaBr
52	184	$6 \cdot 10^{-6}$	7.4	160	2	e: KCl, KBr, NaBr
53	53	$4 \cdot 10^{-6}$	7.6	170	2	e: KCl, KBr, NaBr
54	94	$6 \cdot 10^{-6}$	7.4	160	10	e: KCl, KBr, NaBr
55	230	$4 \cdot 10^{-6}$	24.8	550	5	e: KCl
56	217	$8 \cdot 10^{-6}$	24.4	540	4	p: KBr
58	227	$8 \cdot 10^{-6}$	24.4	540	7	p: KBr
59	27	$3 \cdot 10^{-5}$	7.5	170	2	e: KCl, KBr, NaBr
62	238	$6 \cdot 10^{-6}$	25.5	560	3	p: KBr
67	235	$8 \cdot 10^{-6}$	21.7	480	5	p: KCl, NaBr
68	230	$1 \cdot 10^{-5}$	22.1	490	5	p: KCl, KBr, NaBr
71	234	$6 \cdot 10^{-6}$	22.4	500	5	p: KI
72	243	$4 \cdot 10^{-6}$	21.7	480	5	Glas
74	226	$2 \cdot 10^{-6}$	22.8	510	5	p: RbBr
75	223	$2 \cdot 10^{-6}$	21.6	480	6	p: RbI
78	234	$2 \cdot 10^{-6}$	22.1	490	4	p: RbCl
82	231	$1 \cdot 10^{-5}$	21.4	480	4	p: KBr
83	238	$1 \cdot 10^{-5}$	21.2	470	7	p: KCl
84	234	$1 \cdot 10^{-5}$	21.9	490	6	e: KCl
85	237	$1 \cdot 10^{-5}$	21.8	490	7	e: KBr

*) berechnet nach Formel (1)

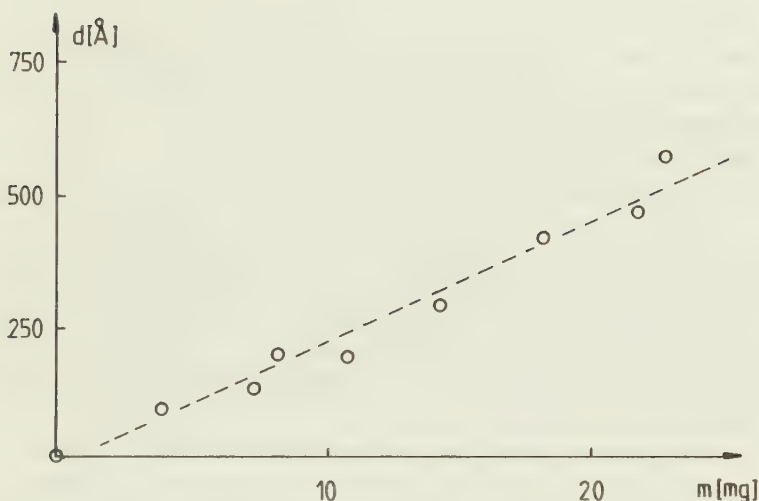


Abb. 1: Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Einwaage von Kupfer

schen Modell beschrieben werden. Es wird dabei angenommen, dass sich das Verdampfungsgut während dem Bedampfen homogen über die Halbkugel oberhalb der Verdampfungsquelle verteilt. An einer Stelle auf der Halbkugel (nämlich senkrecht über der Quelle) ist das Substrat angebracht. Da dieses Modell aus verschiedenen Gründen nicht exakt stimmt, wird ein Korrekturfaktor α in die Formel einbezogen, der experimentell bestimmt werden muss. Die Formel für die Schichtdicke lautet:

$$d = \alpha \cdot m / (2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho) \quad (1)$$

m = Einwaage, r = Abstand Verdampfungsquelle zu Probe,
 ρ = Dichte des Verdampfungsgutes

Aus den in Abb. 1 dargestellten Messdaten ergibt sich bei einem Abstand r von 150 mm ein Wert von 2.8 für die Konstante α .

2.1.5. Temperung

Die thermische Trägheit des heizbaren Systems im Hochvakuum führte zwangsläufig zu einer Temperung der Proben. Die Abkühlzeit des Probenträgers auf die Hälfte einer gegebenen Temperatur betrug bei einem Druck von 10^{-6} torr etwa zwei Stunden. Zur Abkühlung auf Raumtemperatur wurden jeweils 12 - 15 Stunden benötigt.

2.1.6. Lagerung

Die fertig bedampften und abgekühlten Präparate sollten möglichst nur kurze Zeit der Aussenluft ausgesetzt werden, weil sie unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit schnell zu oxidieren beginnen. Aus diesem Grunde wurden alle Proben im Exsikkator aufbewahrt. Die Erfahrung zeigte, dass dabei Blaugel als Trockenmittel genügte.

2.1.7. Aussehen der Präparate

Allen beschichteten Kristallplättchen und Presspillen ist der metallische Glanz des Kupfers gemeinsam.

Im Durchlicht unterscheiden sich die Proben je nach Abscheidungs-temperatur. Schichten, welche unterhalb 120°C abgeschieden wurden, erscheinen kupferfarben bis braun. Die bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Schichten sind dagegen blaugrün. Es lässt sich also vermuten, dass hier deutliche Unterschiede im submikroskopischen Bereich bestehen.

2.2. Oxidation der Kupferschichten

Die Kupferschichten lassen sich bei Raumtemperatur an Luft oxidieren (vgl. Kap.1). Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei durch Aendern des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft in weiten Grenzen variiert werden (vgl. auch Kapitel 4). Um die Oxidation unter definierten Bedingungen durchführen zu können, mussten Reaktionsgefässe verwendet werden, in welchen die Luftfeuchtigkeit kontrolliert werden konnte.

Zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit in einem Reaktionssystem eignen sich wässrige Lösungen bekannter Wasseraktivität. Erste Versuche zeigten, dass Schwefelsäure-Wasser-Mischungen, über deren Wasseraktivität genaue Daten bekannt sind [17,18,19], den Ansprüchen genügten.

Um eine möglichst schnelle und exakte Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Gasphase zu erreichen, wurden flache Gefässe verwendet. Die Grenzfläche Lösung-Gasphase konnte damit im Vergleich zu den Volumina von Gasphase und Lösung möglichst gross gehalten werden. Für die meisten Experimente eigneten sich Exsikkatoren der üblichen Bauart.

Im weiteren wurde darauf geachtet, dass die Proben nur durch eine kleine Oeffnung im Reaktionsgefäss ein- und ausgeschleust wurden, damit das Gleichgewicht im Innern nur unwesentlich gestört wurde und sich die gewünschten Reaktionsbedingungen praktisch sofort wieder einstellten.

Für verschiedene Versuche (vgl. insbes. Kapitel 4), mussten Anpassungen der Gefässe ans Messsystem vorgenommen werden. Diese werden an den entsprechenden Orten behandelt.

2.3. Präparation der Schichten für die Durchstrahlungs- Elektronenmikroskopie

2.1.2. Die übliche Methode der Direktpräparation

Bei der üblichen Methode werden die Schichten zuerst auf Wasser abflottiert. Das wasserlösliche Substrat wird dabei aufgelöst und die wasserunlösliche Schicht schwimmt infolge der Oberflächenspannung des Wassers gespreitet. Sie wird etwa eine halbe Stunde so belassen, damit alle Substratreste entfernt werden. Sie wird zwecks weiterer Reinigung auf ein zweites, sauberes Wasserbad übertragen.

Die Schicht wird dann mit einem runden 3 mm Präparatennetzchen aus Kupfer oder Gold aufgenommen und an der Luft getrocknet.

2.3.2. Notwendige Modifikationen bei Kupferschichten

Bei der Präparation von Kupferschichten treten folgende Probleme auf:

Die Kupferschichten oxidieren in gleichzeitigen Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff sehr rasch, so dass eine Kupferschicht, welche kurze Zeit auf der Wasseroberfläche schwimmt, bald beträchtliche Mengen an Oxid enthält. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich bei dünnen Schichten, die bei allzu raschem Trocknen auf dem Präparatennetzchen reißen.

Eine einfache, aber wirksame Modifikation der herkömmlichen Methode konnte darin gefunden werden, dass alle

Vorgänge unter Schutzgas durchgeführt wurden. Der Ablösevorgang kann gut unter strömendem Stickstoff ausgeführt werden, ohne dass die Manipulationsfähigkeit des Experimentators zu stark eingeschränkt wird. Das verwendete Wasserbad zum Abflottieren wird vorher durch Ausblasen mit Stickstoff vom Sauerstoff befreit. Getrocknet wird in einem geschlossenen Gefäß, welches mit Stickstoff gefüllt wird. Um ein allzu rasches Trocknen der Präparate zu verhindern, erfolgt dieser Schritt bei 80% relativer Feuchtigkeit (Schwefelsäure-Wasser-Gemisch als 'sanftes' Trockenmittel).

2.3.3. Verstärkung mit Kohleschichten

Bei den dünnsten Proben (Dicke um $160 \text{ \AA}$; vgl. Zf.2.1.) war es zum Teil notwendig, als mechanische Verstärkung eine etwa $50 \text{ \AA}$ dicke Kohleschicht aufzudampfen, weil sie sonst beim Ablösen auseinanderfallen (vgl. Zf.3.1.).

2.3.4. Lagerung

Die elektronenmikroskopischen Präparate wurden im Sinne einer Vorsichtsmassnahme im Exsikkator gelagert. Sie erwiesen sich jedoch an der Laborluft als äusserst stabil und blieben monatelang unverändert (vgl. dazu Zf.3.5.).

3. Transmissions-Elektronenmikroskopische Untersuchungen

3.1. Zur Auswahl der verwendeten Kupferschichten

Um die optimale Temperatur für epitaktische Aufwachsung von Kupfer auf verschiedenen Alkalihalogeniden zu finden, wurden dünne Kupferschichten ($160 \pm 30 \text{ \AA}$) bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen hergestellt. Dabei wurde überraschenderweise festgestellt, dass auf allen untersuchten Substraten schon leicht oberhalb Raumtemperatur eine epitaktisch orientierte Schicht aufwächst. Weiter konnte bei diesen Untersuchungen gezeigt werden, wie sich Korngrösse, Orientierung und Kompaktheit der Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen unterscheiden.

Für die kinetischen Messungen (Kapitel 4) erwies es sich als notwendig, mit dickeren Aufdampfschichten zu arbeiten, da sonst mit den zur Verfügung stehenden Methoden infolge zu geringer Empfindlichkeit nur ungenaue Messungen möglich gewesen wären. Die Charakterisierung dieser Schichten bezüglich Morphologie soll in einem weiteren Abschnitt erlauben, die Messdaten der kinetischen Untersuchungen zu interpretieren.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen stand ein Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) Hitachi HU-125 S zur Verfügung. Die Aufnahmen und Feinbereichs-Elektronenbeugungen wurden alle mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV hergestellt.

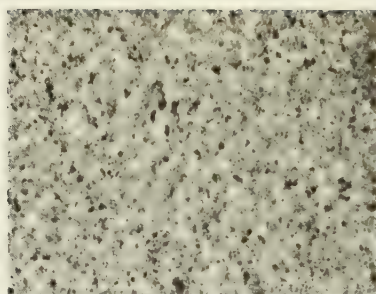
3.1.1. Abhängigkeit Abscheidungstemperatur-Schichtstruktur

Der Verlauf des Schichtaufbaues als Funktion der Abscheidungstemperatur wurde an dünnen Kupferschichten von $(160 \pm 30) \text{ \AA}$ auf Einkristallspaltflächen von KCl, KBr und NaBr untersucht. Da sich diese Schichten auf allen Substraten analog verhalten, soll diese Abhängigkeit hier nur an Schichten, welche auf KCl-(100)-Spaltflächen abgeschieden wurden, diskutiert werden (vgl. Tafeln 1 und 2).

Bei Raumtemperatur wird eine kompakte polykristalline Schicht beobachtet. Die einzelnen Kristallite sind kleiner als $200 \text{ \AA}$, oft nur um $50 \text{ \AA}$, und weisen keine definierte Orientierung zum Substrat auf. Dies lässt auf eine sehr hohe Keimbildungsrate, verbunden mit einem im Vergleich dazu recht langsamen Keimwachstum schliessen (Bildpaar a).

Wird eine Abscheidungstemperatur über 50°C gewählt, so treten bereits epitaktisch ausgerichtete Kristallite auf (Tafel 2, b und c). Die Keimbildungsrate wird wesentlich kleiner, sodass entsprechend grössere Kristallite beobachtet werden. Ihre laterale Ausdehnung beträgt bei der untersuchten Schichtdicke von $160 \text{ \AA}$ oft 200 bis $500 \text{ \AA}$ (Tafel 1, b und c). Das Wachstum der Keime parallel der Substratoberfläche ist infolge der Epitaxiemöglichkeit auf dem Substrat begünstigt.

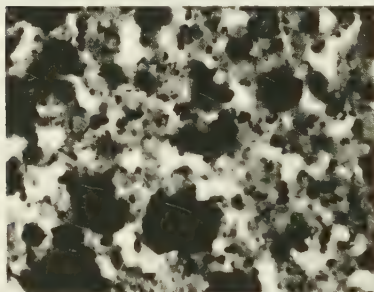
Die Bildpaare d und e zeigen Kupferschichten, welche über 100°C abgeschieden wurden. Die epitaktische Orientierung der einzelnen Körner kann dabei als nahezu perfekt bezeichnet werden. Die Kristallite haben eine stärkere



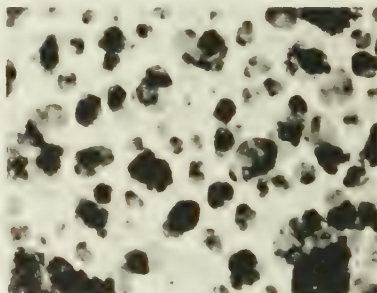
a



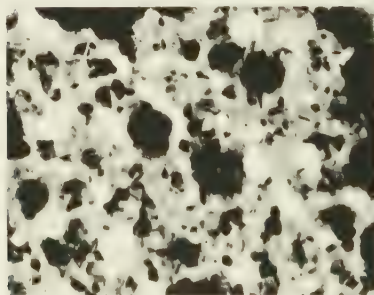
d



b



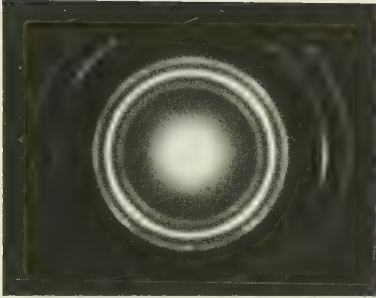
e



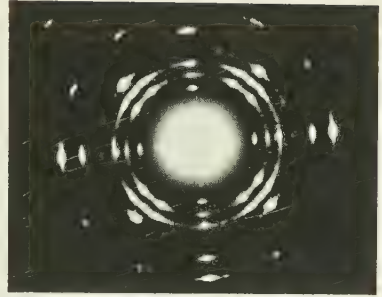
c

— 2000 Å

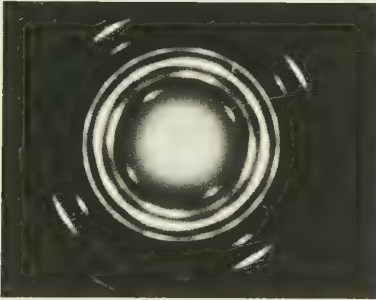
Tafel 1: TEM-Aufnahmen von 160 Å dicken Kupferschichten, welche auf KCl-(100)-Spaltflächen abgeschieden wurden. Abscheidungstemperaturen: a) 27, b) 53, c) 94, d) 140, e) 184°C. Beschleunigung: 100 kV



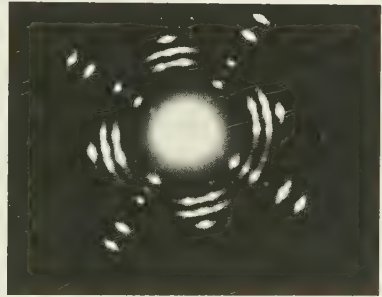
a



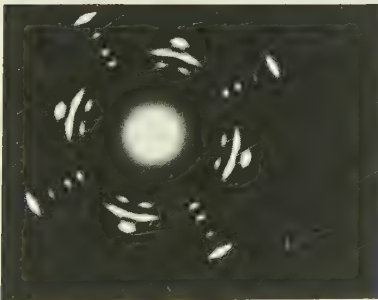
d



b



e



c

Tafel 2: Feinbereichs-Elektronenbeugungen zu Tafel 1,
Aufstellung analog, Indizierung vgl. Zf. 5.1.,
Beschleunigungsspannung: 100 kV

Tendenz, in die Dicke zu wachsen, als bei niedrigerer Abscheidungstemperatur, sodass die für $160 \text{ \AA}$ Durchschnittsdicke berechnete Menge Aufdampfgut nicht mehr ausreicht, eine deckende Schicht zu bilden, und die Schichtbildung in der Keimwachstumsphase abgebrochen wird. Das Zusammenwachsen der einzelnen Körner (Koaleszenzphase) wird so nicht mehr erreicht.

3.1.2. Wahl der Schichtdicke und -struktur der zu untersuchenden Schichten

Wie oben erwähnt, musste aus Gründen der begrenzten Empfindlichkeit der Messgeräte mit dickeren Schichten als $160 \text{ \AA}$ gearbeitet werden. Die Kupferschichten sollten dabei folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Sie dürfen das Substrat nicht vollständig abdecken, da ein Einfluss des Substrats auf die Reaktionskinetik untersucht werden sollte.
- 2) Sie sollten zusammenhängend sein, damit sie ohne zusätzliche Verstärkung für elektronenmikroskopische Direktabbildung präparierbar sind.
- 3) Die Schichtdicke sollte um $500 \text{ \AA}$ betragen.

Anforderungen 1 und 2 können dann gleichzeitig erfüllt werden, wenn eine Schicht hergestellt werden kann, welche aus nur zum Teil zusammengewachsenen Körnern besteht. Dies ist dadurch realisierbar, dass der Aufdampfvorgang im Koaleszenzstadium (Zusammenwachsen der Einzelkörner) abgebrochen wird. Vorversuche zeigten, dass für KCl- und KBr-

(100)-Spaltflächen als Substrate eine Abscheidungstemperatur von ca. 230°C eingehalten werden muss, damit die Koaleszenzphase bei $500 \text{ \AA}$ Schichtdicke erreicht wird.

Unter diesen Bedingungen entstehen auf den beiden diskutierten Substraten Kupferschichten, welche aus flachen, zum Teil bandartig zusammengewachsenen Einzelkörnern aufgebaut sind. Solche Bänder haben Dimensionen von $2000 \text{ \AA}$ in der Breite und bis zu $10'000 \text{ \AA}$ in der Länge (vgl. Zf. 3.2., Abb.2).

In Zusammenhang mit den Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Zf. 4.4.) erwies es sich als Vorteil, mit Kupferschichten auf Alkalihalogenid-Presspillen zu arbeiten. Diese Art der Proben wurde später auch für die umfangreicheren Messungen am Röntgendiffraktometer beibehalten. Unter den oben genannten Aufdampfbedingungen (vgl. auch Tab.2) entstehen dabei recht kompakte Kupferschichten, deren Einzelkörner im TEM nur schwer zu erkennen sind (vgl. Zf. 3.3.).

3.2. Charakterisierung der Kupferschichten auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen

3.2.1. Allgemeine Beschreibung

Die auf die Spaltflächen aufgedampften Schichten sind aus flachen Körnern zusammengesetzt, deren laterale Dimensionen zum Teil ein Vielfaches ihrer Dicke betragen (vgl. Abb.2).

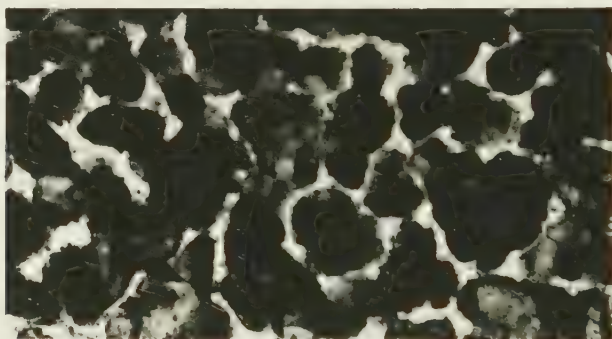


Abb.2: TEM-Aufnahme einer 500 Å dicken Kupferschicht, epitaktisch auf (100)KBr abgeschieden. $\longleftrightarrow$ 2000 Å

Um eventuelle Unebenheiten in der Oberfläche der Kristallite zu entdecken, wurden Kohleabdrücke der Schicht angefertigt. Wie Abb. 3 zeigt, ist auch so der Aufbau der Schicht aus bandartig verwachsenen Kristalliten zu erkennen. Die einzelnen Körner scheinen dabei an ihrer Oberfläche weitgehend eben zu sein.

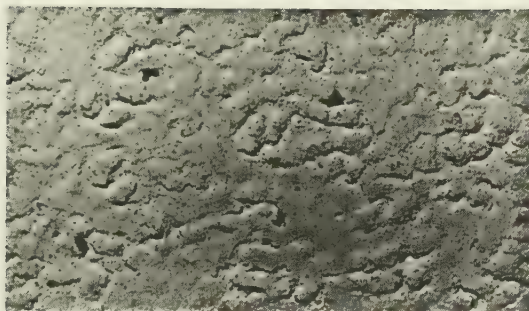


Abb.3: Beschatteter Kohleabdruck der auf KBr-(100)-Spaltflächen aufgedampften Kupferschicht. $\longleftrightarrow$ 5000 Å

Die Tiefe der Spalten zwischen den Körnern wurde aus der Schattenlänge in Abb.3 zu 500 Å berechnet und stimmt somit gut mit der aus den Aufdampfbedingungen bestimmten Schichtdicke überein.

3.2.2. Lokalisierung des Oxidanteils

Die Kupferaufdampfschichten enthalten, eventuell herstellungsbedingt, stets kleine Mengen an Kupfer(I)-oxid Cu_2O . Es stellt sich die Frage, welchen Einfluss diese auf die Weiterreaktion der Schicht haben. Zur Diskussion müssen dabei zwei Modellfälle betrachtet werden:

- 1) Unter den Reaktionsbedingungen findet keine weitere Keimbildung statt. Sie führen nur zum Wachstum der schon vorhandenen Keime.
- 2) Unter den Reaktionsbedingungen bilden sich zumindest in einer Anfangsphase neue Oxidkeime.

Im ersten Fall wäre die Menge an vorhandenen Oxidteilchen für die Reaktionsgeschwindigkeit und für die Morphologie der entstehenden Oxidschicht von entscheidender Bedeutung. Im zweiten Fall wäre nur ein sehr geringer Einfluss zu erwarten.

Um diese Fragen zu beantworten, wurde die Verteilung des Oxids in den Eduktschichten näher untersucht.

3.2.2.1. Technik der Lokalisierung

Die Lage von Oxid- und Metallteilchen wurde mit Hilfe von Dunkelfeldaufnahmen im Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop festgestellt.

Dunkelfeldaufnahmen werden in allen abbildenden Systemen dadurch erhalten, dass nur gebeugte oder gestreute Strahlen zur Bildinformation verwendet werden. Stellen, an denen sich kein Objekt befindet, erscheinen dann schwarz, weil hier keine abgelenkten Strahlen entstehen können. Die Auswahl der Strahlen, welche für die Abbildung verwendet werden, erfolgt in der Beugungsebene des optischen Systems.

Bei periodischen Objekten, wie sie Kristalle für Elektronenstrahlen darstellen, entstehen als Beugungsbilder Punktmuster, welche in Symmetrie und Metrik für jede kristalline Verbindung charakteristisch sind. Besteht das Objekt aus mehreren verschiedenen Phasen, erhält man eine Überlagerung von verschiedenen Reflexmustern. Werden nun

zur Bildinformation nur Reflexe verwendet, welche vom einen Material stammen, erhält man ein genaues Bild der Verteilung dieser Komponente im Objekt.

Abb. 4 zeigt Hell- und Dunkelfeldaufnahmen, welche im Lichte verschiedener Metall- bzw. Oxidreflexe hergestellt wurden. Um den Informationsgehalt der Aufnahmen zu erhöhen, wurden jeweils die Dunkelfeldbilder von mehreren Reflexen übereinanderbelichtet. Beim Bild, welches den Kupfermetallanteil zeigt, wurden dabei alle Cu-Reflexe des Typs (200) und (220), welche in der beobachteten Zone lagen, verwendet. Das Dunkelfeldbild des Oxidanteils kam durch Ueber-einander-Belichten der Reflexe des Typs (220) von Cu_2O zustande.

3.2.2.2. Beschreibung des Kupferanteils

Die Dunkelfeldabbildung im Lichte der Kupferreflexe zeigt, dass das Metall gleichmässig über die ganze Fläche verteilt ist, wenn von den Spalten zwischen den Körnern abgesehen wird. Die einzelnen Körner scheinen überall etwa gleich dick zu sein, wie dies auch Abbildung 3 deutlich zeigte. Der hohe Orientierungsgrad ist direkt aus der Abbildung zu erkennen. Die Kanten der einzelnen Körner laufen bevorzugt entlang kristallographischen Richtungen [110] und [100]. Diese wurden in Abb. 4a eingezeichnet und gelten auch für die beiden Dunkelfeldbilder, welche von der gleichen Probenstelle stammen.

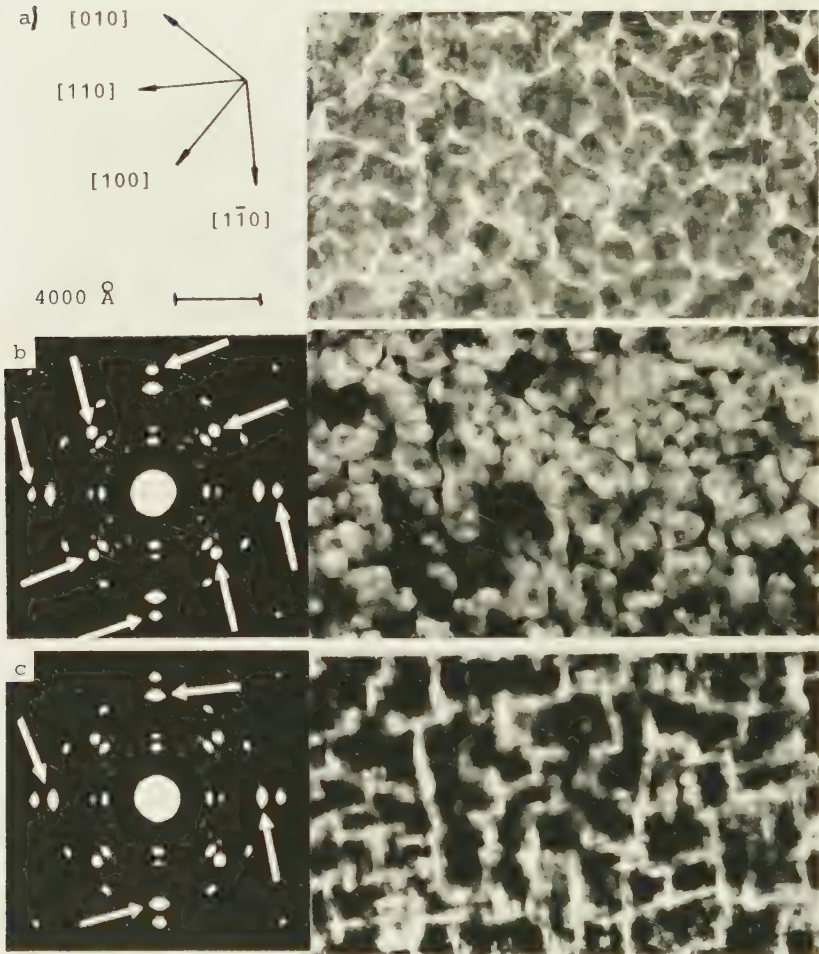


Abb.4: Vergleichende Darstellung von Hell- und Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 100 kV)
a) Hellfeld, b) Dunkelfeld im Licht von Cu-Reflexen,
c) Dunkelfeld im Licht von Cu_2O -Reflexen.
Die für die Dunkelfeldaufnahmen verwendeten Reflexe sind in den Beugungsdiagrammen mit Pfeilen markiert (Indizierung vgl. Zf. 5.1.)

Die Kristallite enthalten Baufehler, welche zu Kontrasten innerhalb der Einzelkörner führen. Diese verlaufen oft in Richtung der [110]-Achse und zeigen damit, dass die Anpassung des Kupfergitters ans Kristallgitter des Substrats vorwiegend durch planare Baufehler in (110)-Orientierung senkrecht zur Schicht erfolgt.

3.2.2.3. Beschreibung des Oxidanteils

Das Dunkelfeldbild im Lichte der Oxidreflexe liefert vor allem zwischen den einzelnen Kupferkörnern höhere Intensität. Wie aus dem Hellfeldbild ersichtlich ist, handelt es sich dabei um Bereiche mit Dimensionen um $150 \text{ \AA}$. Die einzelnen Kupferteilchen enthalten zumindest an ihren Seitenwänden Kupfer(I)-oxid. Ob die Deck- und Bodenflächen der Körner ebenfalls oxidiert sind, lässt sich mit dieser Methode nicht zeigen (vgl. aber Zf. 3.2.3.).

Innerhalb der Kupferkörner häufen sich Oxidteilchen entlang definierter Bahnen in Richtung der [110]-Achse des Kupfergitters. Es wird vermutet, dass es sich hier um ausgeheilte, ehemalige Korngrenzen handeln könnte, welche Oxidteilchen eingeschlossen haben. Diese dürften bereits beim Aufdampfvorgang unter dem Einfluss des Restgases entstanden sein.

3.2.3. Untersuchungen der Deckschicht

Zwischen den einzelnen Kupferkörnern befindet sich, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, kristallographisch orientiertes Kupferoxid. Nach Rhodin [9,10] ist zu erwarten, dass sich auch an der Oberfläche der flachen Kupferkörner eine dünne Oxidschicht befindet (vgl. Zf. 1.3.2.). Diese konnte wegen der infolge ihrer geringen Dicke zu schwachen Reflexintensität mit Feinbereichs-Elektronenbeugungen nicht erfasst werden.

Eine strukturelle Information über die obersten Atomlagen kann grundsätzlich mit der streifenden Elektronenbeugung erhalten werden. Ideale Proben für diese Untersuchungsmethode sollten eine absolut ebene Oberfläche und eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzen. Um sichere Aussagen über die strukturelle Orientierung der obersten Atomlagen zu erhalten, müssen von jeder Probe mehrere Stellen untersucht werden, da sich nicht eindeutig bestimmen lässt, von welchem Ort der Probenoberfläche ein beobachtetes Beugungsbild stammt.

Die Kupferschichten auf Alkalihalogenid-Spaltflächen stellten keine idealen Proben dar. Statische Aufladungen und die nicht ganz ebene, mit Stufen durchsetzte Probenoberfläche erschwerten die Experimente erheblich. Von einer Probe der Serie 48 (Tab.2) konnte an einer einzigen Stelle ein Beugungsbild erhalten werden. Dieses bestand im Wesentlichen aus einem Ringdiagramm, dessen Reflexe ausschliesslich den Netzebenenabständen des Kupfer(I)-oxids zugeordnet

werden konnten. Für die Netzebenen (110), (220) und (330) wurden zusätzlich Punktreflexe beobachtet.

Eine weitergehende Interpretation des Beugungsbildes war nicht möglich, zumal es sich nur um eine Einzelaufnahme handelte. Die Aufnahme bestätigt aber, dass sich an der Probenoberfläche Cu_2O befindet, wie dies aus den Literaturangaben (vgl. oben) erwartet wurde.

3.2.4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Charakterisierung der verwendeten Kupferschichten auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen ergaben, dass die einzelnen Kupferkristallite hoch orientiert sind, jedoch viele Baufehler enthalten. Diese bestehen vor allem aus Versetzungen in den Ebenen des Typs (110) senkrecht zur Schicht (3.2.1.).

Als Fremdphase liegt immer Kupfer(I)-oxid vor, welches zum einen Teil zwischen den Kupferkörnern liegt und bezüglich diesen orientiert ist (3.2.2.3.) und zum andern Teil einer polykristallinen, dünnen Deckschicht angehört (3.2.3.).

3.3. Charakterisierung der Kupferschichten auf Presslingen

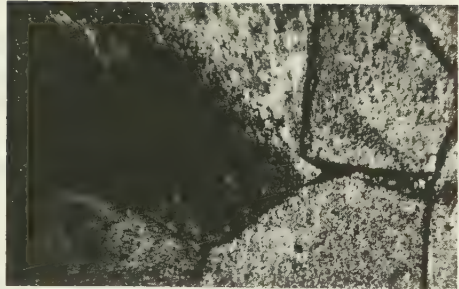
Die Kupferschichten auf Presslingen wurden bei den gleichen Bedingungen abgeschieden, wie jene auf Einkristallspaltflächen (vgl. Tab. 2). Transmissions-elektronen-mikroskopische Untersuchungen an Kupferschichten, welche auf KBr-Presslinge abgeschieden wurden zeigten, dass auch hier epitaktische Schichten entstehen. Die Orientierung der Kupferschicht ist dabei abhängig von derjenigen der darunter gelegenen KBr-Kristalle. Die ganze Schicht ist aus vielen beliebig orientierten Bereichen aufgebaut. Sie kann damit sozusagen als ein strukturelles Abbild der Presspille betrachtet werden.

Abb. 6 zeigt TEM-Aufnahmen einer solchen Kupferschicht. In der Uebersichtsaufnahme (a) ist der Aufbau der KBr-Presspille aus einzelnen Kristallen am Bau der Kupferschicht klar zu erkennen (Herstellungsbedingungen vgl. Zf. 2., Tab. 2). Die Grösse der an der Oberfläche sichtbaren Substratkristalle variiert stark zwischen 1 und ca. 100 μm . Auf jedem der Felder wächst die Kupferschicht epitaktisch auf. Je nach Orientierung des KBr-Korns ist auch die kristallographische Orientierung der Kupferschicht verschieden und es wird ein anderes Beugungsmuster erhalten. Dies wird in Abb. 6b und 6c an einem Beispiel illustriert.

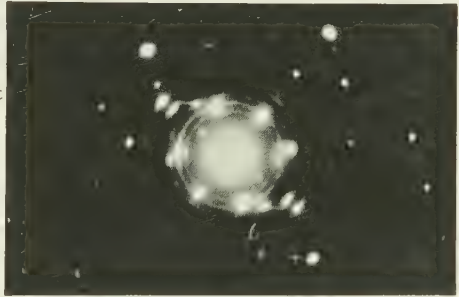
Die auf Presspillen abgeschiedenen Kupferschichten sind kompakt und zeigen im Gegensatz zu jenen auf Einkristallspaltflächen keine Zwischenräume. Ihr Oxidationsver-

a) Uebersichtsaufnahme

10 μ 



b) Feinbereichs-Elektronen-Beugung der Schicht
im Bereich eines einzelnen Korns
(hier: Orientierung
nahe (111))



c) Abbildung zu b)

2000 $\text{\AA}$ 

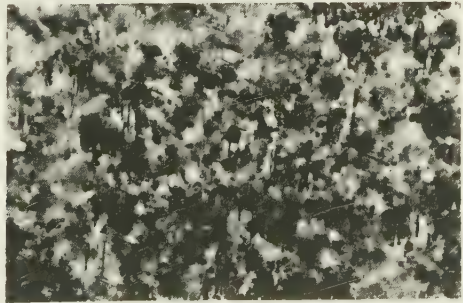


Abb. 6: TEM-Aufnahmen einer 500 $\text{\AA}$ dicken Kupferschicht,
welche auf eine KBr-Presspille abgeschieden wurde
(Serie 62). Beschleunigungsspannung: 100 kV

halten ist jedoch den Schichten auf Einkristallspaltflächen sehr ähnlich (vgl. Zff. 4.5. und 4.6.), sodass zumindest in dieser Beziehung Analogieschlüsse zwischen beiden Systemen erlaubt sind.

Die Schichten erhalten ebenfalls kleine Mengen an Oxid. Die enge Nachbarschaft von Reflexen der verschiedenen Phasen in den Beugungsbildern erlaubte es nicht, substanzspezifische Dunkelfeldaufnahmen zu machen, so dass hier auf eine derartige Charakterisierung verzichtet werden musste.

3.4. Morphologische Veränderungen während der Oxidation der Kupferschicht

Die Morphologie während des Oxidationsvorganges wurde im Transmissions-Elektronenmikroskop nur an epitaktischen, auf KCl-(100)-Spaltflächen abgeschiedenen Kupferschichten untersucht. Die Proben wurden bei 58% relativer Feuchtigkeit und Raumtemperatur (22°C) an Luft oxidiert. Sie wurden nach verschiedenen Verweilzeiten im Reaktionsgefäß für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen präpariert. Eine Sequenz von TEM-Aufnahmen aus verschiedenen Stadien der Oxidation soll im Folgenden besprochen werden. Für die Untersuchungen wurden Proben aus der Serie 46 (vgl. Tab. 2) verwendet.

Mit Abbildung 7 sei nochmals die Ausgangslage dargestellt. Die Schicht ist aus breiten Einzelkörnern aus Kupfer aufgebaut, welche durch Spalten getrennt werden, die bis auf die Substratoberfläche reichen. Die Kupferkörner berühren sich an vielen Stellen, sodass die Schicht eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit aufweist (vgl. Zf. 4.4.). In der Abbildung sind auch einzelne lange, zusammenhängende Bänder aus Kupferkörnern erkennbar, welche sich bis über die Hälfte des Bildausschnittes hinziehen.

In den Spalten sind an den Kupferkörnern angewachsene kleine Kupfer(I)-oxidkristallite sichtbar, deren Grösse um etwa $100 \text{ \AA}$ liegt (vgl. dazu auch Zf. 3.2.). Einzelne wenige Bereiche (Pfeile) weisen unregelmässige Strukturierungen auf und erwecken den Eindruck, als ob dort bereits einzelne

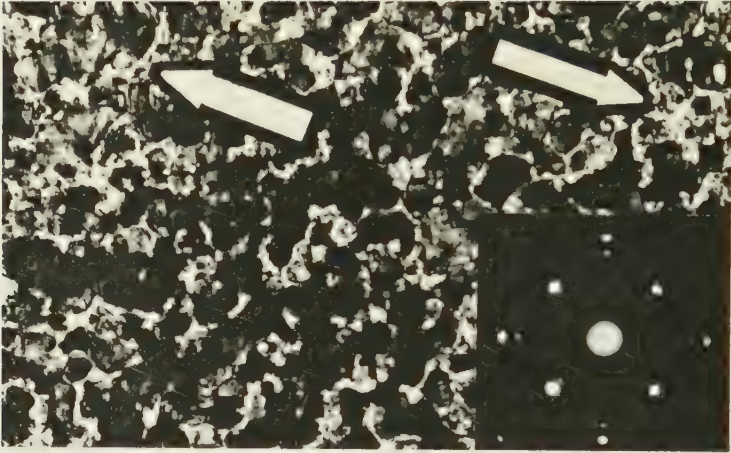


Abb. 7: TEM-Aufnahme der ursprünglichen Kupferschicht
(Serie 46) mit Feinbereichs-Elektronenbeugung
5000 Å

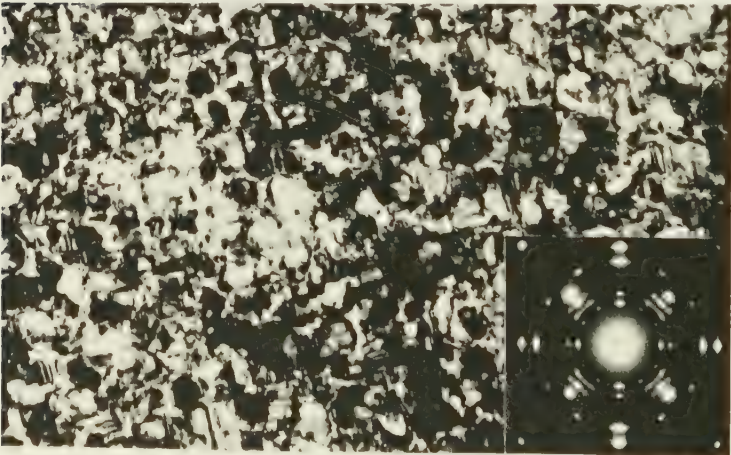


Abb. 8: TEM-Aufnahme der Kupferschicht (Serie 46) nach
2 h Reaktionszeit bei 58% rF, mit Feinbereichs-
Elektronenbeugung
5000 Å

Kupferkörner stark anoxidiert und mit Cu_2O -Keimen durchsetzt sind. Die Feinbereichs-Elektronenbeugung zeigt Reflexe von Cu (starke Punkte) und von Cu_2O (sichelförmige schwache Reflexe). Für die Indizierung der Reflexe sei auf Ziffer 5.1. verwiesen.

Nach etwa 2 Stunden Reaktionszeit (Abb. 8) sind die Spalten zwischen den Kupferkörnern fast vollständig mit Oxid aufgefüllt, so dass die Schicht wesentlich kompakter erscheint. Die Grenzen zwischen den einzelnen Cu-Körnern sind zum Teil nur schlecht zu erkennen. Weitere Kupferkörner wurden vollständig in Anhäufungen von Cu_2O -Kristalliten umgewandelt. Es scheint hier, dass die Oxidation von zwei verschiedenen Zentren ausgeht; einerseits von besonders stark fehlgeordneten Kupferkristalliten (vgl. dazu auch Zf. 5.2.) und andererseits von den Rändern der übrigen Körner. Die noch vollständig intakten Kupferkörner sind im Bild (Abb. 8) gut an den geradlinig verlaufenden Beugungskonturen, welche meist entlang den kristallographischen Richtungen $[110]$ verlaufen, erkennbar (vgl. auch Abb. 4).

Auffallend ist hier auch, dass sich an bestimmten Stellen in der Schicht rundliche Löcher bilden, welche auch in einem späteren Stadium nicht wieder mit Oxid aufgefüllt werden, obwohl das Oxid wegen seiner geringeren Dichte etwa anderthalb mal so viel Platz benötigt wie das Metall. Die Epitaxie-Beziehung (vgl. Zf. 5.1.) zwischen Metall und Oxid ist also vermutlich ausschliesslich auf die direkte epitaktische Aufwachsung des Oxiids auf dem Metall zurückführbar.

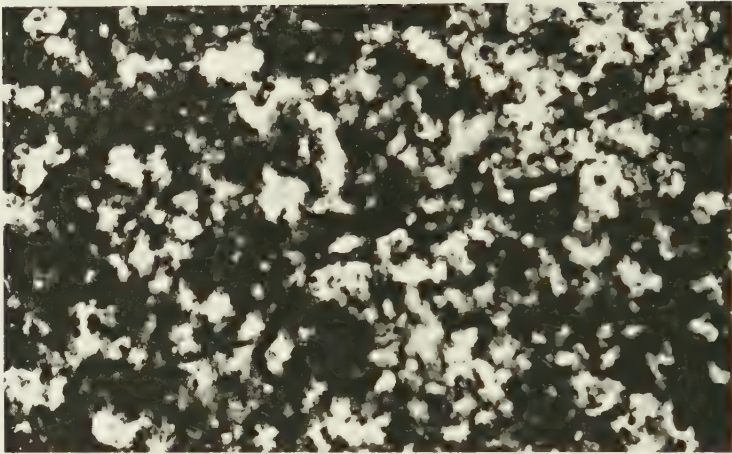


Abb. 9: TEM-Aufnahme der Kupferschicht (Serie 46) nach
6 h Reaktionszeit $\longleftrightarrow$ 5000 Å

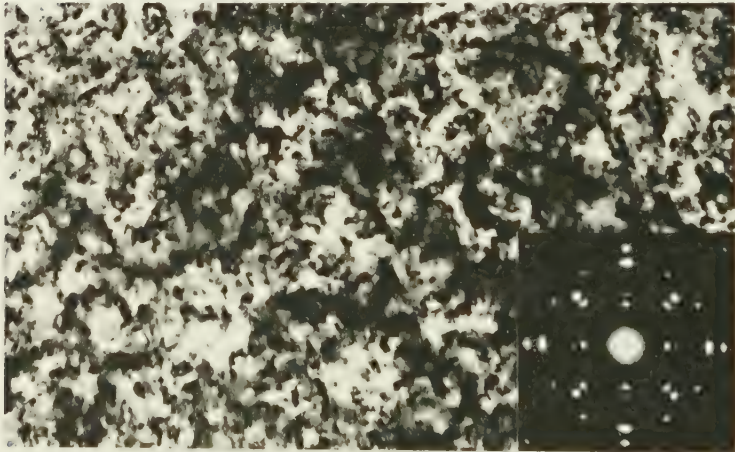


Abb 10: TEM-Aufnahme der Kupferschicht (Serie 46) nach
10 h Reaktionszeit mit Feinbereichs-Elektronen-
beugung (Indizierung vgl. Zf. 5.1) $\longleftrightarrow$ 5000 Å

Nach 6 bis 10 Stunden werden keine klaren Phasengrenzen zwischen Kupfer und Kupfer(I)-oxid mehr beobachtet (Abb. 9 und 10). Dies liegt vor allem daran, dass einzelne Cu_2O -Kristalle wesentlich grösser geworden sind - 200 bis 500 Å gegenüber 100 Å in Abb. 8. Nach 6 Stunden Reaktionszeit (Abb. 9) sind die Zentren zahlreicher Kupferkörner noch erkennbar, da sie zum grossen Teil noch nicht vom Oxidationsprozess erfasst wurden. Dazwischen sind in recht breiten Bereichen, welche vermutlich aus den Spalten zwischen den Kupferkörnern entstanden sind, Cu_2O -Kristalle und zum Teil auch neue Spalten und Löcher sichtbar.

Nach 10 Stunden Reaktionszeit (Abb. 10) ist einzig noch eine grobe Strukturierung der Schicht erkennbar. Zwischen Kupfer-Metall und -Oxid kann im Bild nicht mehr unterschieden werden, da alle feineren Strukturen durch den stark angewachsenen Oxidanteil überdeckt werden. Die Feinbereichs-Elektronenbeugung (Abb. 10) beweist, dass noch Cu-Metall vorhanden ist. Das Auftreten von Doppelbeugungsreflexen zeigt, dass jetzt Cu und Cu_2O in der Schichtebene nicht mehr fast ausschliesslich nebeneinander, sondern oft auch übereinander vorliegen.

Interessant ist hier auch ein Vergleich mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Zf. 4.4.). Dort wird an Proben, welche unter den gleichen Bedingungen oxidiert wurden wie die vorliegenden gezeigt, dass in diesem Reaktionsstadium noch ein durchgehendes Netz von metallischem Kupfer besteht. Dieses wird erst während der nächsten 4 Stunden Reaktionsdauer zerstört.

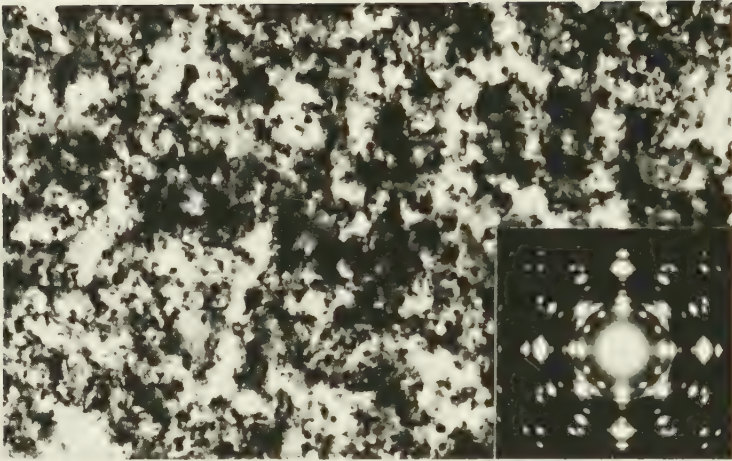


Abb. 11: TEM-Aufnahme der Kupferschicht (Serie 46) nach 14 h Reaktionszeit, mit Feinbereichs-Elektronenbeugung (Indizierung vgl. Zf. 5.1.) $\longleftrightarrow$ 5000 Å

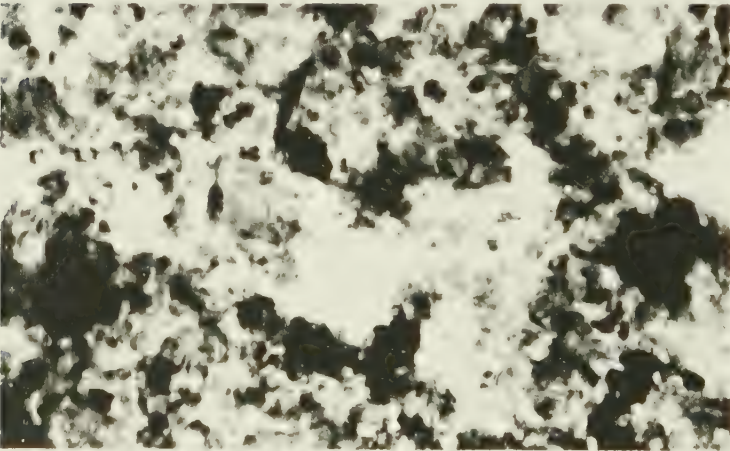


Abb. 12: TEM-Aufnahme der vollständig oxidierten Kupferschicht, stark vergrößert $\longleftrightarrow$ 1000 Å

Nach Reaktionszeiten von mehr als 10 Stunden (Abb. 11) ist kaum mehr eine Veränderung der Morphologie feststellbar. Die grobe Strukturierung des Präparates lässt die hochorientierte Kupferschicht, aus welcher das Oxid entstanden ist, nur noch vage erahnen. In der Feinbereichs-Elektronenbeugung sind keine Kupferreflexe mehr erkennbar, was zeigt, dass der Oxidationsprozess praktisch beendet ist.

Abbildung 12 zeigt eine stark vergrösserte Aufnahme der oxidierten Kupferschicht im Bereich eines der kleinen Löcher. Die einzelnen Cu_2O -Kristallite haben Dimensionen um $250 \text{ \AA}$. Zum Teil werden auch grössere Kristalle (bis $700 \text{ \AA}$) beobachtet. Die aus der Feinbereichs-Elektronenbeugung (Abb. 11) hervorgehende Orientierung der Kristallite zueinander ist hier aus der Morphologie nicht mehr erkennbar. Dies zeigt, dass das Wachstum der Kristallite stark von äusseren Faktoren wie Materialtransport, gegenseitige Berührung etc. bestimmt wird.

3.5. Der generelle Einfluss der Alkalihalogenidsubstrate auf die Reaktivität der Kupferschichten

Die Oxidationsgeschwindigkeit der Kupferschichten bei Raumtemperatur hängt, wie in Kapitel 4.4. und 4.5. gezeigt wird, von Substratmaterial und Luftfeuchtigkeit ab. Um die Frage zu beantworten, wie sich eine Kupferschicht ohne Substrat verhält, wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt. Da die dünnen Kupferschichten ohne Träger nicht handhabbar sind, wurden sie auf für die Transmissions-Elektronenmikroskopie gebräuchliche Präparatenetzchen aufgezogen. Für eine qualitative Untersuchung eignete sich somit auch hier die Transmissions-Elektronenmikroskopie am besten.

3.5.1. Durchführung des Experimentes

Für das Experiment wurden Präparate der Serie 55 verwendet (vgl. Tab. 2). Es wurden zum Vergleich drei Proben wie folgt behandelt (vgl. Abb. 13):

Probe a: Vergleichsprobe, wurde auf dem Substrat belassen und nicht weiter behandelt, d.h. trocken aufbewahrt.

Probe b: Die Kupferschicht wurde auf dem Substrat belassen und während 19 h den oxidativen Bedingungen ausgesetzt.

Probe c: Die Kupferschicht wurde vom Substrat abge-

löst, auf ein TEM-Präparatenetzchen aus Gold aufgezo- gen und anschliessend mit Probe b zu- sammen den oxidativen Bedingungen ausgesetzt.

Anschliessend wurden auch die Proben a und b für die TEM-Untersuchung vom Substrat abgelöst und auf Goldnetz- chen übertragen.

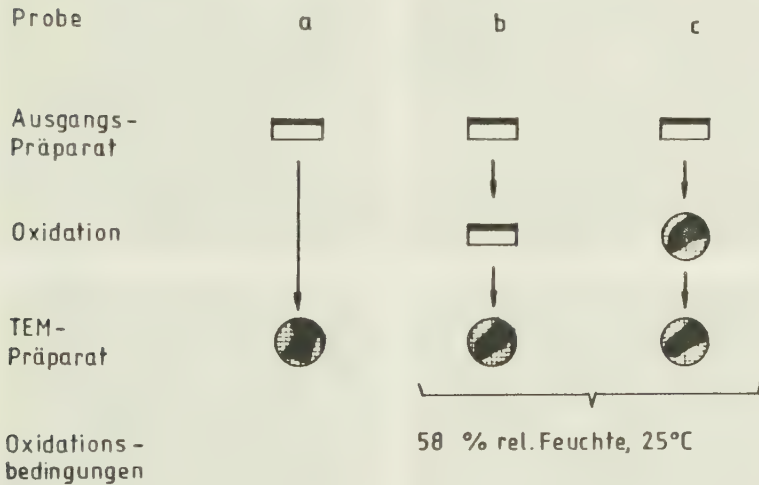
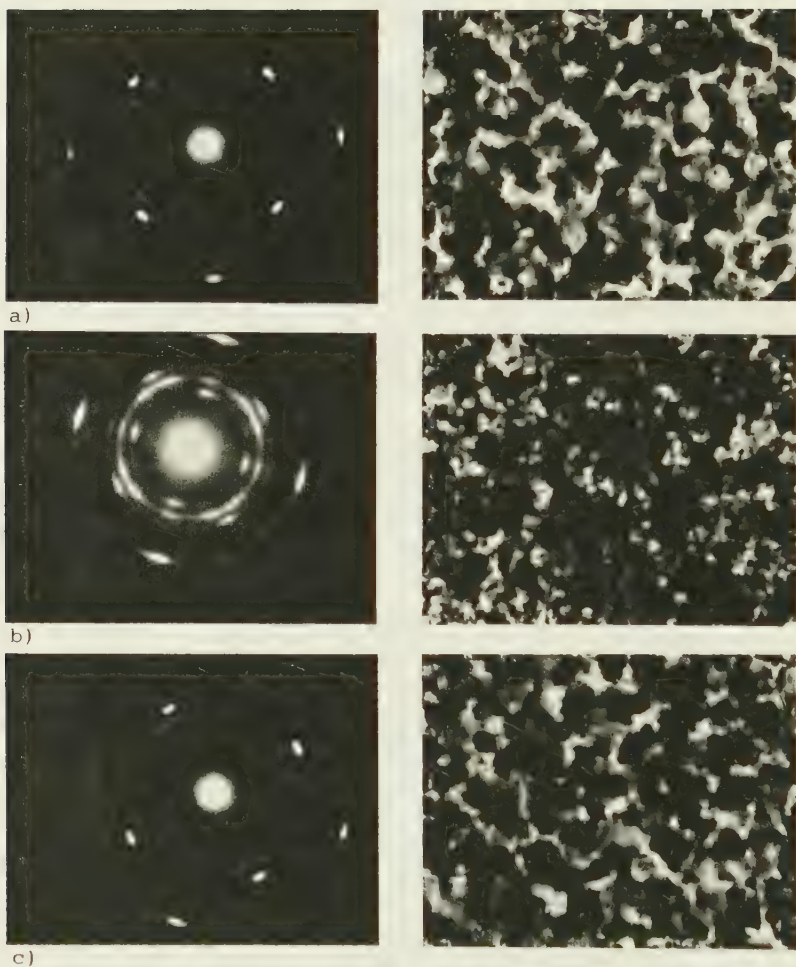


Abb. 13: Schematische Darstellung des Vergleichsexperi-
mentes



Tafel 3: Zur Reaktionsfähigkeit von Schichten mit und ohne Substrat, a) Vergleichsprobe, b) und c) den in Abb.13 angegebenen oxidativen Bedingungen ausgesetzte Proben; b) auf Substrat, c) auf TEM-Präparate-Netz. Beschleunigungsspannung: 100 kV (Indizierung vgl. Zf. 5.1.)

3.5.2. Ergebnisse

Tafel 3 zeigt TEM-Aufnahmen (je Abbildung und Feinbereichs-Elektronenbeugung) der drei Proben a bis c. Wie daraus ersichtlich, wurde Probe b während 19 h Reaktionszeit vollständig durchoxidiert. In der Feinbereichs-Elektronenbeugung sind keine Kupferreflexe mehr feststellbar (Zur Interpretation der Beugungen vgl. Zf. 5.1.).

Dagegen blieb Probe c, welche den gleichen Bedingungen ausgesetzt war wie Probe b, aber ohne Substrat, unverändert erhalten, wie aus einem Vergleich mit der unbehandelten Probe a festzustellen ist. Die Feinbereichs-Elektronenbeugungen von a und c sind praktisch identisch; nicht einmal eine geringe Verstärkung der Intensität der Kupfer-(I)-oxid-Reflexe kann beobachtet werden.

Wie aus Untersuchungen an massiven Kupferproben bekannt ist, findet bei Raumtemperatur unter 'sauberen' Bedingungen nur eine sehr langsame Oxidation statt, welche nach der Ausbildung einer etwa 7 - 15 Å dicken Oxidhaut praktisch zum Erliegen kommt [9,10]. Das vorliegende Experiment bestätigt qualitativ, dass sich dünne isolierte Kupferschichten an feuchter Luft ähnlich verhalten. Bei Anwesenheit von KCl als Substrat wird dagegen eine erhöhte Reaktivität bezüglich der Oxidation beobachtet. Dieser auffallende Befund ist Gegenstand der weiteren Untersuchungen (vgl. insbesondere Zff. 4.5. und 4.6.).

4. Untersuchungen der Oxidationskinetik dünner Kupferschichten an Luft

Der Einfluss des Substrats auf die Reaktionsfähigkeit einer dünnen Schicht wurde in Kapitel 1 diskutiert. In Kapitel 3 wurde die Morphologie verschiedener Oxidationsstadien von Kupferschichten beschrieben. In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie die Oxidationsgeschwindigkeit vom Wasserdampfdruck der umgebenden Atmosphäre abhängt und welchen Einfluss dabei das Substrat-Material ausübt. Bei den verwendeten Proben handelt es sich um Kupferschichten, welche auf Presspillen von KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr und RbI abgeschieden wurden, sowie um epitaktisch aufgewachsene Kupferschichten mit (100)-Orientierung, welche durch Aufdampfen von Kupfer auf (100)-Spaltflächen von KCl und KBr erhalten wurden (Präparationsbedingungen vgl. Zf. 2.).

4.1. Zur Methodenwahl

Um die Reaktivität der Kupferschichten messend zu verfolgen, musste eine Methode gefunden werden, mit welcher der Reaktionsverlauf möglichst quantitativ festgehalten werden kann.

Im Prinzip eignen sich zum Verfolgen der Reaktion Messungen aller physikalischen Eigenschaften, in welchen sich Edukt und Produkt genügend stark unterscheiden. Aufgrund der sehr kleinen Probenmengen von wenigen Mikrogramm kommen hier jedoch nur Parameter in Frage, für welche bereits sehr empfindliche Messverfahren existieren. Weiter erscheint es vorteilhaft, sich auf Methoden zu beschränken,

welche sich zum kontinuierlichen Verfolgen der Reaktion während ihrem Ablauf eignen. Zeit und Reaktionsfortschritt können so für jede einzelne Probe korreliert gemessen werden. Unsicherheiten dieser Korrelation, welche sonst bei nicht vollständig reproduzierbarer Probenherstellung auftreten könnten, werden damit ausgeschaltet.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen wurden folgende Methoden in die engere Wahl gezogen: Mikrogravimetrie, Photometrie, Messung der elektrischen Leitfähigkeit und quantitative Röntgendiffraktometrie. Diese Methoden sollen in der Folge diskutiert werden. Diskussionsgrundlagen sind vor allem theoretische Ueberlegungen, praktische Voraussetzungen und einige Vorversuche. Wo brauchbare Resultate erhalten wurden, werden diese jeweils anschließend beschrieben und erläutert.

4.2. Mikrogravimetrie

Für die mikrogravimetrischen Messungen stand eine Thermowaage TGS-2 (Perkin-Elmer) zur Verfügung. Es wurde versucht, die Gewichtszunahme der Probe während der Oxidation der Kupferschicht zu Kupfer(I)-oxid zu verfolgen.

Theoretische Ueberlegungen zeigen, dass folgende Grössen das Gewicht einer Probe beeinflussen können:

- Fortschritt der Reaktion (Sauerstoffaufnahme)
- H_2O -Adsorptionsschichten auf dem Substrat

Die Gewichtsanzeige wird ferner aus methodischen Gründen (Auftrieb) beeinflusst durch:

- Temperaturschwankungen
- Feuchtigkeitsänderungen der Luft (notwendig, da die Oxidationsgeschwindigkeit als Funktion der Feuchtigkeit untersucht werden soll)
- Änderungen des Luftdrucks (Barometerstand)

Für die grösste in die Waage einsetzbare Probe (Gewicht: 300 mg, Fläche: 2 cm^2 , Cu-Schichtdicke: $500 \text{ \AA}$) ergaben sich bei einer Umgebungstemperatur von 25°C folgende Werte für die Gewichtsänderungen:

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| - für vollständige Oxidation | + 11.3 μg |
| - Temperaturabhängigkeit | + 0.3 $\mu\text{g}/^\circ\text{C}$ |
| - Feuchtigkeitsabhängigkeit | + 0.1 $\mu\text{g}/10\% \text{rF}$ |
| - Luftdruckabhängigkeit | - 0.1 $\mu\text{g}/\text{torr}$ |

Ueber den Einfluss von H_2O -Adsorbtionsschichten können aus der Theorie allein keine Abschätzungen gemacht werden, da Angaben über die Dicke solcher Schichten (z.B. Anzahl Monolagen bei bestimmter Feuchtigkeit und 1 atm Luftdruck) in der Literatur fehlen. Die Anlagerung einer einzelnen Monolage würde eine Gewichtszunahme der Probe von $0.1 \mu g$ verursachen. Messungen an Blindproben lassen aber vermuten, dass von dieser Grösse her keine Störungen zu erwarten wären.

Die Anforderungen an die Waage sind:

- Die Empfindlichkeit soll unter $0.5 \mu g$ liegen, damit der Reaktionsumsatz noch auf 5% genau bestimmt werden kann.
- Eine gute Langzeitstabilität muss vorausgesetzt werden, da bei den zu untersuchenden Proben Reaktionszeiten von einigen Stunden bis einigen Tagen erwartet werden.

Ausführliche Tests der zur Verfügung stehenden Waage ergaben, dass zwar spontane Gewichtsänderungen bis zu $0.2 \mu g$ gut erfasst werden können, aber die Anforderungen an die Langzeitstabilität bei weitem nicht erfüllt sind. Somit musste auf die gravimetrischen Messungen, welche eine direkte Verfolgung des Reaktionsumsatzes erlaubt hätten, verzichtet werden.

4.3. Photometrie

Die Zusammenhänge zwischen Lichtdurchlässigkeit und Reaktionsumsatz sind nicht klar ersichtlich. Der Messwert hängt stark von der Morphologie der Schichten ab (vgl. Zf. 2.1.7.). Je nach Teilchengrösse, Schichtdicke und Kompaktheit der Schicht können unterschiedliche Werte gemessen werden. Wegen der starken Lichtabsorption des Kupfers können mit der Photometrie nur sehr dünne Schichten untersucht werden ($\leq 300 \text{ \AA}$). Ausserdem ist eine relativ grosse Probenfläche notwendig, was nur Messungen an Proben auf Presspillen zuliesse.

Aufgrund dieser Ueberlegungen wurde auf photometrische Messungen verzichtet.

4.4. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

In der elektrischen Leitfähigkeit unterscheiden sich Edukt und Produkt (Kupfer und Kupfer(I)-oxid) um etwa 8 Zehnerpotenzen. Damit ist die Bedingung, dass sich Edukt und Produkt genügend unterscheiden müssen, hinreichend erfüllt. Wird die elektrische Leitfähigkeit parallel zur Schicht gemessen, sind die Messwerte von der Morphologie der Schicht abhängig, da der lokale effektive Schichtquerschnitt nicht nur aus den äusseren Dimensionen (Dicke und Breite der Probe) abgeleitet werden kann (vgl. dazu Kapitel 3). Des weiteren können auch Adsorptionseigenschaften der beteiligten Stoffe (Cu, Cu₂O, Alkalihalogenid) die elektrischen Transporteigenschaften beeinflussen. In der Anfangsphase der Oxidation, solange noch eine metallisch leitende Verbindung in der Schicht besteht, dürften diese Einflüsse allerdings von untergeordneter Bedeutung sein.

4.4.1. Zur Theorie der Leitfähigkeit dünner Filme

Bei der theoretischen Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Filme muss zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Filmen unterschieden werden.

Diskontinuierliche Filme bestehen aus einzelnen, voneinander isolierten Kristalliten. Der Elektronentransport wird daher vor allem durch den Transfer der Elektronen von einem Teilchen zum nächsten bestimmt. Es bestehen heute mehrere Theorien, welche diese Vorgänge

beschreiben. Ihre Anwendbarkeit hängt aber stark vom Aufbau der Schichten ab (Dicke, Partikelgrösse und -abstände) [20,21]. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Schichten ist um Zehnerpotenzen kleiner als diejenige kontinuierlicher Filme.

Unter kontinuierlichen Filmen versteht man Filme, welche aus fest zusammengewachsenen Körnern aufgebaut sind. Hier kann die elektrische Leitfähigkeit wie in massiven Proben behandelt werden, sofern Korrekturfaktoren für verschiedene Störeinflüsse eingefügt werden [22]. Diese Korrekturtherme berücksichtigen morphologische Eigenschaften wie Oberflächenrauigkeit, Häufigkeit von Korngrenzen, Unregelmässigkeiten im Kristallbau usw., deren Einfluss stark von der Schichtdicke abhängt.

Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten, weitgehend kontinuierlichen Filme ist gemäss Angaben aus [22] zu erwarten, dass sich die elektrische Leitfähigkeit nicht stark von derjenigen massiver Proben unterscheidet. Die Korrekturtherme werden für Kupferfilme erst unterhalb einer Schichtdicke von etwa $300 \text{ \AA}$ bedeutsam [22].

4.4.2. Elektrische Leitfähigkeit von Kupferschichten während der Oxidation

Angaben zum Leitfähigkeitsverlauf von Kupferschichten während der Oxidation zu Cu_2O wurden bei Gray et al. [23 - 25] gefunden. Sie untersuchten auf ein Glassubstrat aufgedampfte Schichten bei einer Oxidationstemperatur von 200°C . Eine Schichtdickenangabe fehlt leider.

Eine genaue Beschreibung dieser Experimente scheint hier nicht gerechtfertigt. Als wichtigste Tatsache ist den Arbeiten zu entnehmen, dass der Leitfähigkeitsverlauf von Kupferschichten auf Glas während der Oxidation zu Cu_2O , sowie während der nachfolgenden Reduktion zurück zum Metall, reproduzierbar ist. Die elektrische Leitfähigkeit kann somit grundsätzlich als Indikator zum Verfolgen der Oxidation dünner Kupferschichten eingesetzt werden.

4.4.3. Messtechnisches

Die Messungen wurden in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, welches zur Konstanthaltung der Temperatur in ein Thermostatbad gestellt wurde. Die Luftfeuchtigkeit wurde mit Hilfe von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen, deren Wasseraktivität aus dem Mischungsverhältnis bekannt war (nach [17]), konstant gehalten (Abb. 14, vgl. auch Zf.2.2.)

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an zwei auf der Probe angebrachten Kontakten gemessen. Es wurde ein Gerät 'Model 123' der Firma AMEL (Milano) verwendet, welches zur Messung eine 1000 Hz Rechteckwechselspannung von 20 mV benötigt. Die Messwerte wurden mit einem x-t-Schreiber E-478 (Metrohm, Herisau) aufgezeichnet.

Die Proben (mit Kupfer bedampfte KCl-Plättchen, Serien 46 und 55, und KBr-Presslinge, Serien 56 und 58) wurden mit Araldit (Ciba-Geigy, Basel) oder Technovit 3040 (Kulzer & Co.GmbH, Bad Homburg) auf den Elektroden des Probenhalters befestigt. Nach dem Aushärten der Kunststoff-

masse wurde im Argon-Plasma eine 5000 Å dicke Goldschicht aufgesputtert ('Sputtering Device', Balzers). Ein Teil der Probe wurde dabei mit einem Streifen Wachspapier von 1 mm Breite abgedeckt (Abb. 15).

4.4.4. Auswertung

Eine Abschätzung der zu erwartenden Leitfähigkeiten ergab unter der Annahme, dass sowohl die Kupferschicht wie auch die Goldableitschicht kompakt sind, einen Wert von 4 S ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die tatsächlich gemessenen Werte für die unoxidierte Kupferschicht beliefen sich je nach Proben- größe auf 0.3 bis 0.7 S. Die Abweichung dürfte vor allem damit zu begründen sein, dass die Kupferschichten in Wirklichkeit nicht völlig kompakt sind (vgl. morphologische Untersuchungen, Kapitel 3) und demnach nicht über ihren ganzen Querschnitt eine leitende Verbindung besteht.

Um trotz der unterschiedlichen absoluten Messwerte einen Vergleich zwischen einzelnen Proben zu ermöglichen, wurden die Messwerte nach Gleichung (2) auf den Wert bei Reaktionsbeginn normiert. Aufgrund der starken Abhängig-

$$S_{\text{rel}} = S_{\text{abs}} / S_0 \quad (2)$$

S_{rel} : Relative normierte Leitfähigkeit, S_{abs} : gemessene absolute Leitfähigkeit, S_0 : absolute Leitfähigkeit bei Reaktionsbeginn

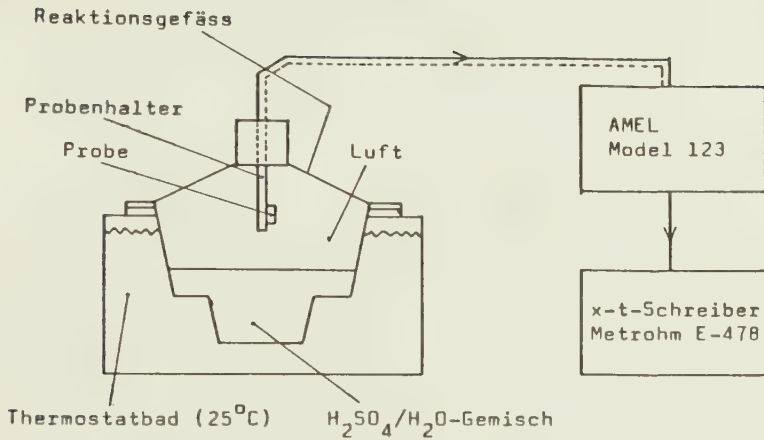


Abb. 14: Aufbau der Messapparatur

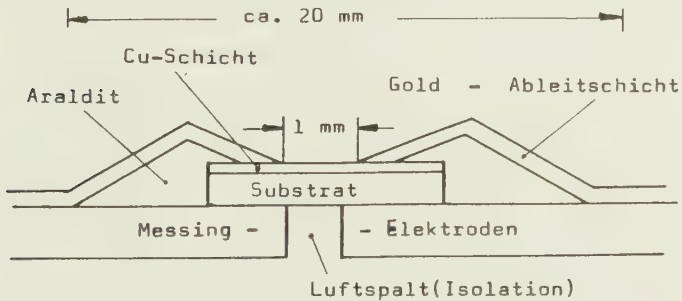


Abb. 15: Querschnitt durch eine montierte Probe

keit der Reaktionsgeschwindigkeit von der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre erwies es sich als sinnvoll, die Zeit logarithmisch aufzutragen. Abbildungen 16 und 17 zeigen den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit relativ zum Wert der unoxidierten Kupferschicht als Funktion der Reaktionszeit.

Der hier aufgezeichnete Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit entspricht ziemlich genau den Beobachtungen von Gray und Garner [23 - 25] an auf Glas aufgedampften Kupferschichten bei 200°C (vgl. Zf. 4.4.2.). Nach einer Periode, in der sich die Leitfähigkeit nur sehr wenig ändert, folgt plötzlich eine starke Abnahme. Diese geht stufenweise vor sich, als ob nach und nach leitende Verbindungsstücke in der Schicht unterbrochen würden. Besonders ausgeprägt ist diese stufenweise schnelle Abnahme an den Kupferschichten auf KCl-(100)-Spaltflächen zu beobachten. Durch die Raffung der Zeitskala sind diese Sprünge in Abb. 16 und 17 jedoch nicht mehr erkennbar.

Aus den Messungen ist deutlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Feuchtigkeit erkennbar (Abb. 17). Vergleiche mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Zf. 4.5.), sowie der optische Eindruck zeigen, dass offenbar noch bis zum fast vollständigen Umsatz eine elektrisch gut leitende, durchgehende metallische Verbindung in der Schicht bestehen bleibt, welche in den elektronenmikroskopischen Bildern (vgl. Zf. 3.4.) nicht erkennbar ist.

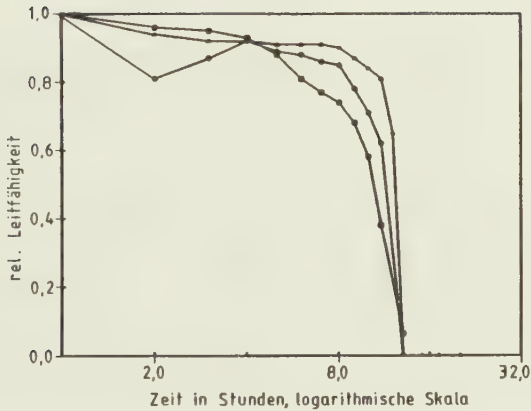


Abb. 16: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von 3 Proben (100)-orientierter Kupferschichten auf KCl (Serien 46 und 55) als Funktion der Reaktionszeit bei 58% relativer Feuchtigkeit und 25°C

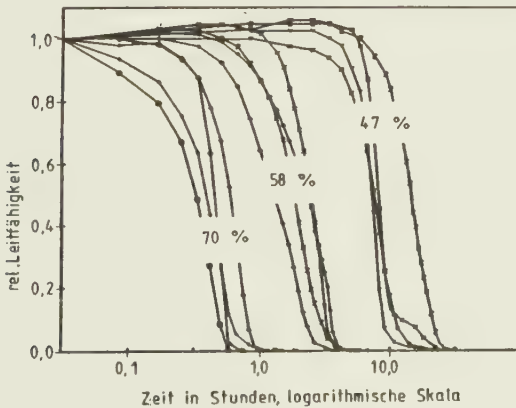


Abb. 17: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von je 4 Proben von Kupferschichten auf KBr-Presslingen (Serien 56 und 58) als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten und 25°C

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann als Methode zum Verfolgen der Reaktion der Kupferschichten zum Abschluss wie folgt gewertet werden:

Sie erlaubt ein quantitatives Erfassen der Reaktionszeiten, nicht aber des eigentlichen Reaktionsverlaufes, da der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Reaktionsumsatz nicht klar ersichtlich ist. Die Leitfähigkeit hängt dabei sehr stark von morphologischen Gegebenheiten und damit auch vom Reaktionsmechanismus ab. Der Zeitpunkt der stärksten Leitfähigkeitsabnahme (Reaktionszeit) kann somit beim Vergleich verschiedener Proben nicht als Fixpunkt auf der Reaktionskoordinate betrachtet werden. Er kann nur durch Vergleich mit weiteren Beobachtungen an gleichen Proben einem solchen Punkt zugeordnet werden. Die so gemessenen Reaktionszeiten sind darum bei morphologisch allzu verschiedenen Proben und bei Anwendung allzu unterschiedlicher Reaktionsbedingungen nicht vergleichbar.

Die Leitfähigkeitsmessungen eignen sich daher nur bedingt zum Vergleich der Reaktivität verschiedener Proben und erscheinen für die Untersuchung der Substratabhängigkeit der Reaktivität der Kupferschichten nicht besonders geeignet.

4.5. Erfassung der Oxidationsgeschwindigkeit mittels Röntgendiffraktometrie

4.5.1. Einführung, orientierende Messungen

Eine weitere Möglichkeit, den Reaktionsverlauf quantitativ zu erfassen, bietet sich in der zeitlichen Verfolgung der Intensität ausgewählter Röntgenbeugungsreflexe von Produkt und/oder Edukt an. Aus der Reflexstärke kann recht genau auf die Anteile der Phasen in der Probe geschlossen werden [26]. Dabei kann in guter Näherung angenommen werden, dass zwischen Konzentration und Reflexintensität ein linearer Zusammenhang besteht (vgl. auch [3]). Die Homogenität der Probe (statistische Durchmischung), welche bei Pulvergemengen oft schwer zu erreichen ist und eine Voraussetzung für obige Annahmen bildet, sollte im Falle der teilreagierten dünnen Schichten gewährleistet sein.

Erste Vorversuche wurden an dünnen Kupferschichten auf Presspillen aus Alkalihalogeniden als Substrat durchgeführt. Sie zeigten, dass für die Messungen nur die drei stärksten auftretenden Reflexe, nämlich Cu(111), Cu(200) und Cu₂O(111) in Frage kommen. Die Intensitäten dieser Reflexe betragen zwischen 100 und 300 counts/s (cps) über dem Niveau der diffusen Untergrundstrahlung (100 bis 800 cps, je nach Probe), sind aber bei optimaler Dämpfung des Rauschens noch gut zu erkennen (vgl. Abb. 18). Die Reflexe des Substratmaterials, welche erheblich höhere Intensitäten aufweisen (bis 10⁴ cps), stören nicht, da sie die Kupfer- bzw. Oxidreflexe in keinem Falle ganz verdecken.

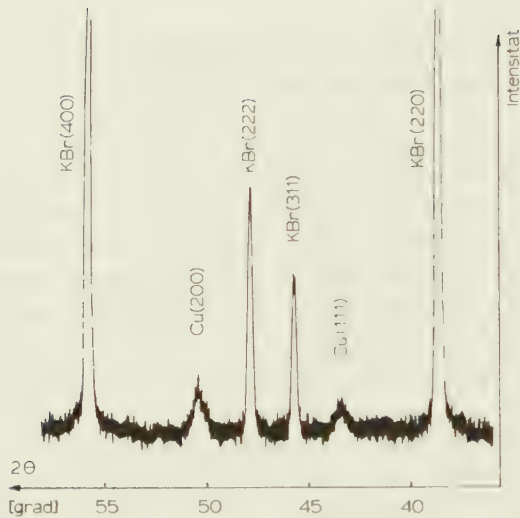


Abb. 18: Röntgendiffraktogramm einer Kupferschicht auf KBr-Presspille, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Man erkennt die beiden schwachen, verbreiterten Cu-Reflexe neben den scharfen, intensiven des Substrats (lineare Intensitätsskala)

Weitere Vorversuche an epitaktisch auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen aufgewachsenen Kupferschichten zeigten, dass die Intensität des infolge Epitaxie einzigen zugänglichen Cu-Reflexes, Cu(200), wegen des hohen Orientierungsgrades der Schicht einige 1000 cps beträgt. Wichtig ist hier aber vor allem auch die Justierung der Probe, da minimalste Abweichungen von der idealen Lage beträchtliche Intensitätsänderungen verursachen. Die beobachteten Cu(200)-Reflexe sind auch hier im Vergleich mit den Substratreflexen deutlich verbreitert (Abb. 19).

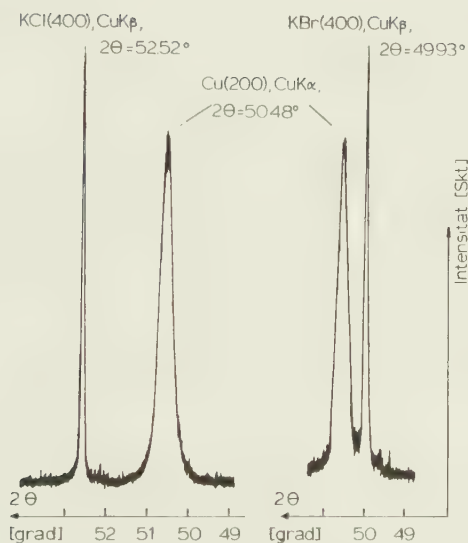


Abb. 19: Röntgendiffraktogramme von Kupferschichten auf (100)-Spaltflächen von KCl (links) und KBr (rechts). Die durch Ni-Filter abgeschwächten $K\beta$ -Reflexe können als Eichung für Position, Intensität und apparativ bedingte Reflexbreite verwendet werden (vgl. Zf. 5.2.). Intensitätsskala: linear

Für die Untersuchungen wurde ein 2-Kreis-Pulverdiffraktometer der Firma Picker verwendet. Seine Genauigkeit und zeitliche Konstanz erwiesen sich als genügend, um auch den Intensitätsverlauf der schwachen Röntgenreflexe von Kupferschichten auf Presspillen verfolgen zu können. Es wurde mit Ni-gefilterter Kupferstrahlung in Reflexion gemessen.

4.5.2. Messtechnisches

4.5.2.1. Probenkammer

Für die Messungen auf dem Diffraktometer wurde eine geschlossene Probenkammer konstruiert, welche es erlaubte, die Probe während der Messung bei konstanter Temperatur und definierter Luftfeuchtigkeit zu halten. Abb. 20 zeigt einen Querschnitt durch diese Zelle in der Aufsicht.

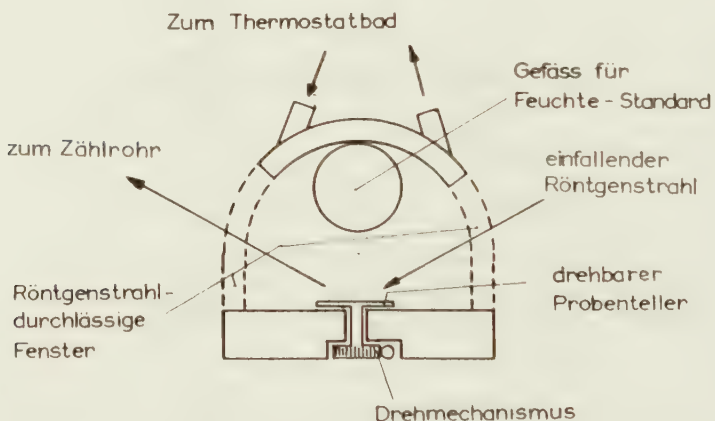


Abb. 20: Klimatisierbare Probenkammer für die Diffraktometrie, Ansicht von oben (Schnitt)

Das Gehäuse wurde aus Aluminium gefertigt und zur Thermostatisierung der Zelle über einen Wasserkreislauf mit einem System von wasserführenden Kanälen versehen. Zwecks möglichst grosser Durchlässigkeit für Röntgenstrahlung

wurden Fenster aus durchsichtiger Polyäthylenfolie verwendet. Die Feuchtigkeit der Atmosphäre konnte durch Einbringen eines Gefäßes mit Feuchtigkeitsstandardlösung definiert werden. Zur Ueberwachung von Feuchtigkeit und Temperatur wurde ein Messgerät 'Hygroskop DT' (Rotronic AG, Zürich) eingesetzt.

Um auch mit Schichten auf einkristallinen Substraten arbeiten zu können, wurde im Probenhalter ein Mechanismus eingebaut, welcher erlaubte, die Präparate um eine Achse senkrecht zu ihrer Oberfläche zu drehen. Damit konnten auch diese Proben sehr genau justiert werden (vgl. unten).

4.5.2.2. Messvorgang

Die kupferbedampften Substrate wurden mit Klebstoff (meist 'Rubber-Cement') auf dem Probenhalter des Diffraktometers befestigt und in trockener Atmosphäre auf maximale Intensität des zu beobachtenden Cu-Reflexes justiert. Dann wurde der Reflexionswinkel fest auf diesen Reflex eingestellt und die Feuchtigkeitsstandardlösung in die Probenkammer eingebracht. Die zeitliche Abnahme der Peakhöhe wurde mit einem x-t-Schreiber aufgezeichnet.

Bei Kupferschichten auf Presspillen wurde jeweils der Cu(111)-Reflex gemessen, weil dieser als einziger Reflex bei keinem der verwendeten Substrate durch einen Substratreflex verdeckt wurde. Bei den epitaktischen Kupferschichten auf Einkristallplättchen konnte aufgrund der Probenorientierung nur die Intensität des Cu(200)-Reflexes verfolgt werden.

4.5.3. Auswertung

In den vorliegenden Experimenten wurde der Verlauf von Peakhöhen als Funktion der Reaktionszeit aufgezeichnet. Eine gute Näherung für die Peakfläche (Integral über den Röntgenreflex), welche proportional der Substanzmenge ist, wird mit folgender Gleichung gegeben:

$$I = B_{\frac{1}{2}} \cdot (H - H_u) \quad (3)$$

I: Reflexintegral, $B_{\frac{1}{2}}$: Halbwertsbreite des Reflexes,
H: Peakhöhe, H_u : Niveau des diffusen Untergrundes

Somit ist die Peakhöhe nur dann proportional der Peakfläche und damit auch der Substanzmenge, wenn die Halbwertsbreite im Verlauf der Reaktion konstant bleibt.

Voruntersuchungen zeigten, dass sich die Breite der Kupfer-Röntgenreflexe im Verlauf der Oxidation der Kupferschicht nur geringfügig ändert. Die Änderung der Peakbreite war überhaupt nur an Kupferschichten auf Einkristallspaltflächen messbar, wo grössere Intensitäten beobachtet wurden und somit mit höherer Auflösung gemessen werden konnte. Eine genaue Darstellung der betreffenden Resultate findet sich unter Zf. 5.2..

Aufgrund dieser Befunde wurde die Änderung der Peakbreite nur bei Kupferschichten auf Einkristallspaltflächen berücksichtigt. Es wurden folgende Ansätze verwendet:

für Kupferschichten auf Presspillen:

$$I(t_1) = \overline{B_{\frac{1}{2}}} \cdot (H(t_1) - H_u) \quad (4)$$

für Kupferschichten auf (100)-Spaltflächen:

$$I(t_i) = B_{1/2}(t_i) \cdot (H(t_i) - H_u) \quad (5)$$

t_i : bezogen auf den Messwert i nach der Reaktionszeit t_i ,
 $B_{1/2}$: Konstante für eine mittlere Halbwertsbreite

Die aus diesen Gleichungen erhaltenen absoluten Messwerte für die Intensität variierten von Probe zu Probe recht stark. Dies kann auf folgende Gründe zurückgeführt werden:

- unterschiedliche Probengrösse,
- nicht exakt reproduzierbare Montage der Proben für die Messung,
- unterschiedliche Kristallinität und Orientierungsperfektion bei Verwendung verschiedener Substrate.

Um einen direkten Vergleich zwischen den einzelnen Proben zu ermöglichen, wurden die Intensität-Zeit-Kurven auf den Anfangswert (Kupferreflexintensität der unreaktierten Schicht, Kupfergehalt = 100%) nach folgender Formel normiert:

$$I_{rel} = 100 \cdot I(t_i) / I(t_0) \quad (6)$$

I_{rel} : normierte Intensität (Skala: 0 - 100%), $I(t_0)$: Messwert bei $t = 0$

4.5.4. Resultate

Der zeitliche Verlauf der Intensität von Kupferröntgenreflexen wurde für Kupferschichten auf verschiedenen Substraten und bei mehreren relativen Feuchtigkeiten gemessen. Die als Substrat verwendeten Kalium- und Rubidiumhalogenide wurden in Form von Presslingen eingesetzt (Serien 71, 74, 78, 82 und 83). Von KCl und KBr standen auch Einkristalle zur Verfügung (Serien 84 und 85), deren (100)-Spaltflächen als Substrate verwendet wurden (vgl. Zf. 2.1.2. und Tab. 2).

In den graphischen Darstellungen (Abb. 21 - 24) sind die aus den absoluten Messwerten durch Korrektur und Normierung erhaltenen relativen Röntgenintensitäten (vgl. Zf. 4.5.3.) wiedergegeben, welche wie unter Zf. 4.5.1. bereits erwähnt, proportional dem Metallgehalt der teiloxidierten Kupferschichten sind. Die Werte auf der mit 'normierte Röntgenintensität' bezeichneten Achse entsprechen also dem (prozentualen) Anteil an metallischem Kupfer, welches zu jedem Zeitpunkt noch in der Schicht vorhanden ist.

4.5.4.1. Kurvenverlauf

Bei allen gemessenen Proben fällt die Röntgenintensität monoton ab und nähert sich asymptotisch dem Nullpunkt, ähnlich einem exponentiellen Abfall. Bei Bedingungen, unter welchen die Proben nur sehr langsam oxidieren, ist ferner zu beobachten, dass die Kurven infolge einer nur zögernd einsetzenden Reaktion eine sigmoidartige Form annehmen. Dies deutet darauf hin, dass sich der Oxidationsprozess mit einem Keimbildungs- und -wachstums-Gesetz be-

(Fortsetzung des Texts auf S. 80)

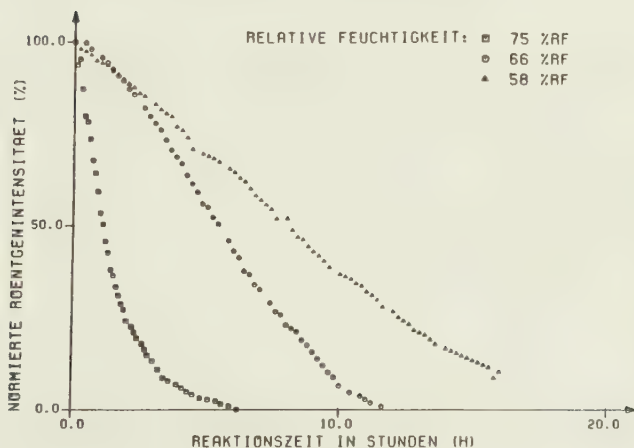
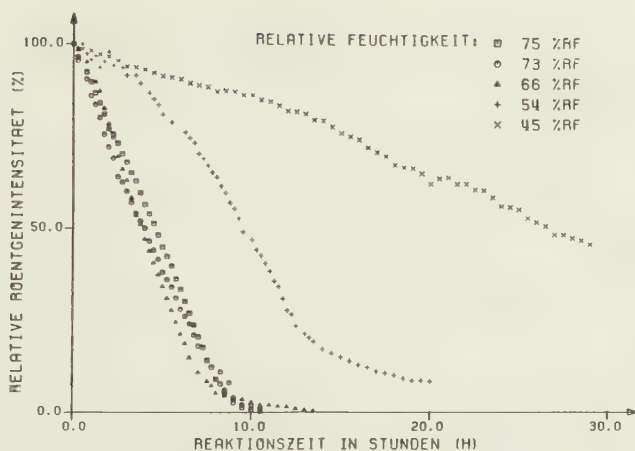


Abb.21: Verlauf der Röntgenintensität des Cu(200)-Reflexes mit der Reaktionszeit für Kupferschichten auf KCl-(100)-Spaltflächen (oben) und auf KBr-(100)-Spaltflächen (unten) bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten

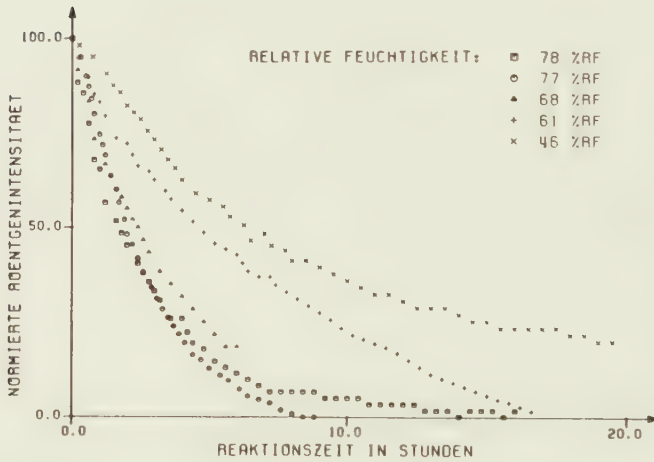
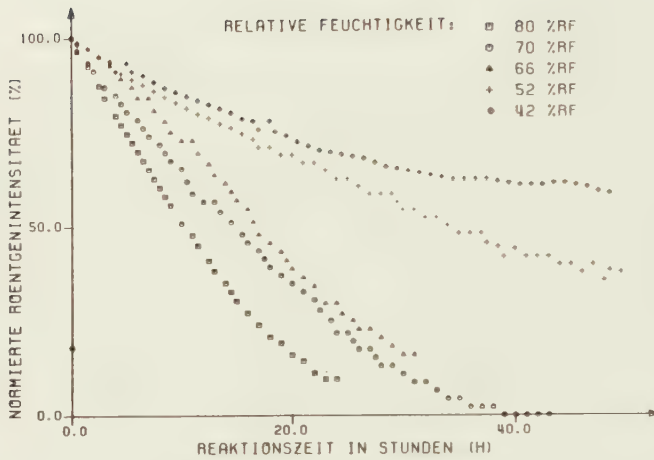


Abb.22: Verlauf der Röntgenintensität des Cu(111)-Reflexes mit der Reaktionszeit für Kupferschichten auf KCl-Presslingen (oben) und auf KBr-Presslingen (unten) bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten

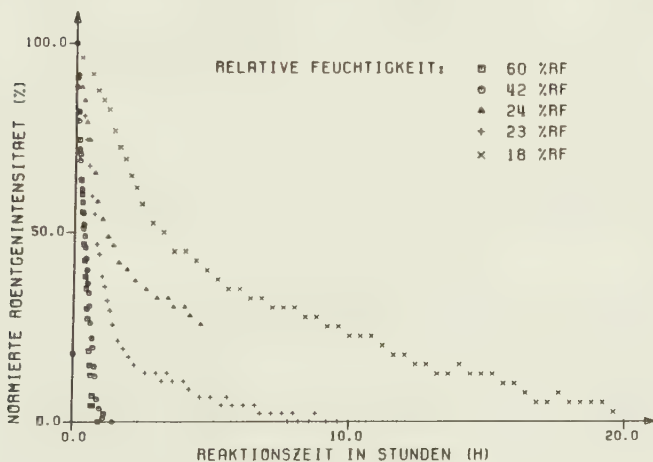
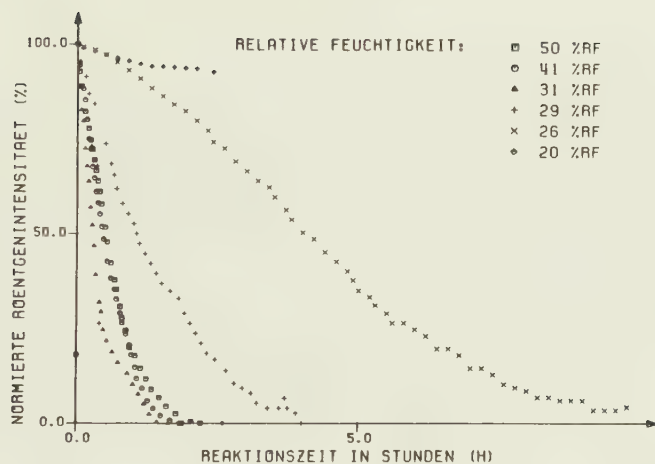


Abb.23: Verlauf der Röntgenintensität des Cu(111)-Reflexes mit der Reaktionszeit für Kupferschichten auf KI-Presslingen (oben) und auf RbI-Presslingen (unten) bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten

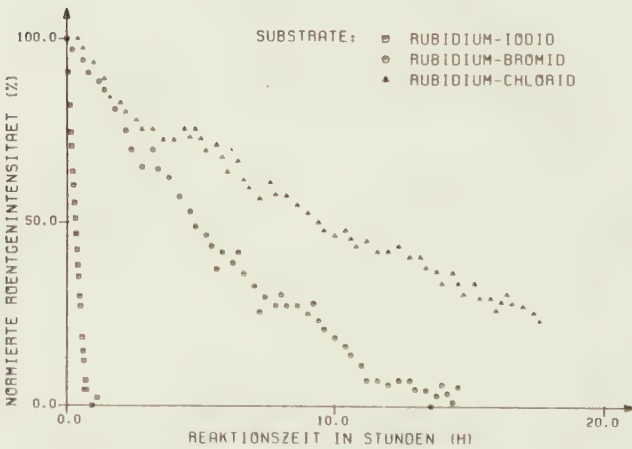
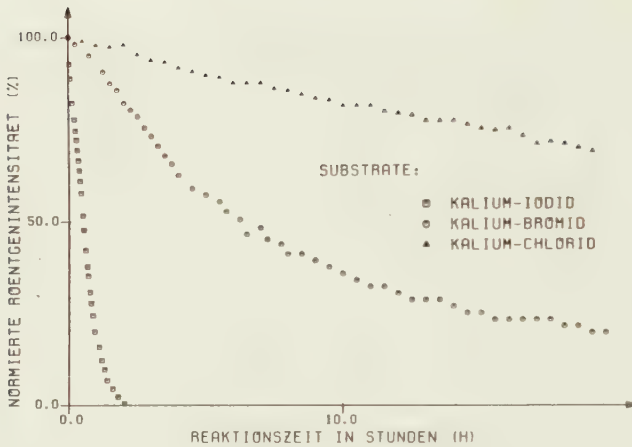


Abb.24: Zum Vergleich der Reaktivität von Kupferschichten auf verschiedenen Substrat-presslingen. Verlauf der Intensität des Cu(111)-Reflexes mit der Reaktionszeit, oben für K-Halogenide bei $(49 \pm 3)\%$ und unten für Rb-Halogenide bei $(59 \pm 3)\%$ relativer Feuchtigkeit.

%rF	e-KCl	e-KBr	p-KCl	p-KBr	p-KI	p-RbCl	p-RbBr	p-RbI
80	-	-	10.0	1.7	-	-	-	-
75	4.6	1.2	-	1.9	-	-	-	-
70	4.1	-	14.8	2.5	-	-	-	-
65	4.1	5.4	-	-	-	9.5	-	-
60	-	8.0	-	4.6	-	-	4.8	0.3
55	9.5	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	32.4	-	0.5	-	-	-
45	26.7	-	-	6.3	-	-	-	-
40	-	-	> 50	-	0.5	-	-	0.3
35	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	0.3	-	-	-
25	-	-	-	-	1.1	-	-	-
20	-	-	-	-	4.1	-	-	1.1
20	-	-	-	-	>20	-	-	0.8
15	-	-	-	-	-	-	-	3.2

Tab. 4: Halbwertszeiten (in Stunden) der Oxidation dünner Kupferschichten bei Raumtemperatur (25°C) in Abhängigkeit von Substrat und relativer Feuchtigkeit, Bezeichnung der Substrate: e-MX: (100)-Spaltflächen von MX, p-MX: Presspillen aus MX-Pulver. Die Werte basieren bei e-MX auf Messungen am Cu(200)-Reflex, bei p-MX auf Messungen am Cu(111)-Reflex

schreiben liesse, falls auch andere, z.B. morphologische, Indizien für einen solchen Mechanismus gefunden werden können (vgl. Zff. 4.6.2. und 3.4.).

4.5.4.2. Einfluss der relativen Feuchtigkeit und der Art des Substrats auf die Oxidationskinetik

In den Abbildungen 21 - 23 sind für verschiedene Substrate die Reaktionskurven bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten aufgetragen. In allen Fällen ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Feuchtigkeit stets eine Beschleunigung der Oxidation zur Folge hat. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass Wasser an der Reaktion in irgend einer Weise beteiligt ist.

Im weiteren ist bemerkenswert, dass bei einigen untersuchten Substraten eine obere Geschwindigkeitslimite für die Oxidation der darauf abgeschiedenen Kupferschichten festgestellt werden konnte. Wird die relative Feuchtigkeit über diese Limite hinaus erhöht, tritt keine weitere Beschleunigung der Reaktion mehr auf. Besonders deutlich sind diese Grenzen bei den Iodiden als Substrate zu erkennen (vgl. Abb. 21 oben, 23 und 24).

Zur bessern Uebersicht über die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in Tab. 4 die Halbwertszeiten der Oxidation aller untersuchten Proben aufgetragen. Man ersieht daraus, dass die Reaktivität stark vom Substratmaterial abhängt. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kalium- wie bei der Rubidium-Reihe im gleichen Sinne, von den Chloriden zu den Iodiden hin, zu (vgl. auch Abb.24). Weiter geht aus den Daten hervor, dass der Einfluss der

Substratanionen wesentlich ausgeprägter ist als jener der Kationen. Eine mögliche Erklärung liefern die EDAX-Messungen an vollständig oxidierten Schichten (vgl. Zf. 5.3.).

Unterschiede bestehen auch zwischen Kupferschichten auf Einkristallspaltflächen und auf den entsprechenden Presspillen. Es stehen hier nur zwei Vergleichspaare zur Verfügung. Eine Interpretation ist daher schwierig. Für weitere Interpretationen dieser Resultate vgl. auch Zf. 4.6..

4.6. Beschreibung der Kinetik

4.6.1. Einleitung

Die Theorie der Oxidationskinetik von Kupfer wurde in der Einleitung (Kapitel 1) bereits kurz erwähnt. Die dort beschriebenen Gesetze gelten für makroskopische Systeme (z.B. Oxidation von Cu-Bleichen oder Einkristallen), wo deckende oder mehr oder weniger durchlässige, aber die Reaktanden doch trennende Produktschichten auftreten. Die beobachtete Kinetik wird in diesem Fall mit Ausnahme der Anfangsphase von den Transporteigenschaften dieser Produktschichten für die Reaktionspartner bestimmt (Diffusion, Fehlordnungstypen usw.). Dies gilt im Allgemeinen nur für die Oxidation bei erhöhten Temperaturen. Als Mass für das Fortschreiten der Reaktion wird in der Regel die Schichtdicke des Produkts gemessen.

Im vorliegenden Reaktionssystem liegen die Verhältnisse anders. Die Oxidation führt zur vollständigen Umsetzung der Eduktschicht aus Kupfer zu Kupfer(I)-oxid, d.h. eine schützende Oxidschicht ist höchstens in Teilbereichen anzutreffen. Die Oxidation kann damit analog anderen chemischen Umsetzungen (Zersetzungen, Phasenumwandlungen, Reaktionen von Pulvergemischen etc.) behandelt werden. Als Mass für den Stand der Reaktion wird die Umsatzfunktion $\alpha(t)$ eingeführt:

$$\alpha(t) = \frac{1 - x_{\text{Cu}}(t)}{x_{\text{Cu}}(t_0)} \quad (7)$$

$x_{\text{Cu}}(t)$: Molenbruch von Cu-Metall zum Zeitpunkt t ,

$x_{\text{Cu}}(t_0)$: Molenbruch von Cu bei Beginn der Oxidation ($t=t_0$)

Aus den röntgenographischen Messungen wird $\alpha(t)$ wie folgt erhalten (vgl. auch Glg. (6) und Zf. 4.5.4.):

$$\alpha(t) = \frac{100 - I_{\text{rel}}(t)}{100} \quad (8)$$

Die theoretische Herleitung von Gesetzen, die den Verlauf der Funktion $\alpha(t)$ beschreiben, basiert stets auf Annahmen über die Art der Bildung von Keimen und deren Wachstum. Dabei müssen wichtige physikalische Gegebenheiten, wie z.B. die Unterschiede der Molvolumina von Edukt und Produkt, der Einfachheit halber weggelassen werden.

Eine auf einem einfachen geometrischen und statistischen Modell basierende Gleichung für den Reaktionsgrad aus Keimbildung und überlagertem Keimwachstum wird von Delmon [27] wie folgt angegeben:

$$\alpha_f(t) = k \cdot (t - t_e)^{p+q+1} \quad (9)$$

α_f : fiktiver Reaktionsgrad, k : Geschwindigkeitskonstante, t_e : 'Latenzzeit'

Die im Exponent auftretenden Variablen bedeuten: p : Art des Keimwachstums, q : Art der Keimbildung. Es gilt für

- $p = 1$: 1-dimensionales Wachstum
- $p = 2$: 2-dimensionales Wachstum
- $p = 3$: 3-dimensionales Wachstum
- $q = -1$: Keine Keimbildung während der Reaktion, alle Keime sind schon zu Beginn vorhanden.
- $q = 0$: Konstante Keimbildungsrate
- $q > 0$: Die Keimbildung folgt einem Exponentialgesetz

Bei α_f handelt es sich um eine Grösse, welche nicht berücksichtigt, dass einzelne Körner einander im Verlauf der Reaktion bei ihrem Wachstum gegenseitig behindern. Diese Behinderung nimmt mit zunehmendem Reaktionsgrad laufend zu, da die Probe an Eduktmaterial immer mehr verarmt.

Wenn die Verteilung der Keime innerhalb der Probe als zufällig angenommen wird, findet man nach [27 - 29] folgende Beziehung für α und α_f :

$$\alpha_f = - \ln(1 - \alpha) \quad (10)$$

Die folgenden Interpretationen des Verlaufes der Oxidation dünner Kupferschichten basieren auf der Anwendung der Gleichungen (9) und (10). Differenziertere Betrachtungsweisen, insbesondere der Keimbildung, führen über mathematisch recht aufwendige Rechnungen zu einer Vielzahl möglicher Reaktionskurven (je nach angenommenem Modell), welche sich voneinander meist nur geringfügig unterscheiden. Eine schlüssige Zuordnung auch sehr präziser Messresultate zu einem dieser möglichen Gesetze ist deshalb praktisch unmöglich. Es empfiehlt sich daher, besonders im Falle der hier vorliegenden stark streuenden Messresultate, mit obigem einfachen Modell vorlieb zu nehmen und zu versuchen, die offenbleibenden Fragen anhand qualitativer Beobachtungen abzuklären.

4.6.2. Mathematische Interpretation der Resultate

Um die Messungen des Reaktionsverlaufes richtig interpretieren zu können, ist es notwendig, auf die morphologischen Untersuchungen (vgl. Zf. 3.4.) zurückzugreifen. Da nur für die Kupferschichten auf KCl- und KBr-Spaltflächen solche Untersuchungen durchgeführt wurden, soll das Verhalten dieser Schichten zuerst besprochen werden.

4.6.2.1. Kupferschichten auf KCl- und KBr-Spaltflächen

Unter Zf 3.4. wurde gezeigt, dass sich das Kupfer(I)-oxid nach einer anfänglichen kurzen Keimbildungsphase über das Wachstum der Keime und zum Teil, sobald die Cu_2O -Kristalle eine gewisse Grösse erreicht haben, durch weitere induzierte Keimbildung an der Phasengrenze in der Ebene der Schicht ausbreitet und dabei langsam in die Kupferkristallite hineinwächst. Die Reaktion kann somit mathematisch so behandelt werden, als ob sich einzelne plättchenförmige Keime nur durch Wachstum in der Schichtebene und parallel zu dieser ausbreiten würden. Es gilt dann ein zweidimensionales Wachstumsgesetz, womit die Variable p in Gleichung (9) auf den Wert 2 festgelegt ist (vgl. Zf. 4.6.1.).

Weiter kann aus der Morphologie geschlossen werden, dass im Anfangsstadium eine stark erhöhte Keimbildungsrate besteht. Da während der Wachstumsphase keine klar definierbaren Phasengrenzen mehr beobachtet werden können (vgl. z.B. Abb. 9), ist es schwierig, rein aus der Morphologie zu entscheiden, ob noch eine weitere (spontane) Keimbildung inmitten noch intakter Kupferkörner stattfindet.

det oder nicht. Eine Zunahme der Keimbildungsrate während der Reaktion ist aber kaum anzunehmen. Dafür spricht auch, dass die Verspannung des Kupfergitters aufgrund der Epitaxie im Laufe der Reaktion abnimmt (vgl. Zf. 5.2.) und somit die Aktivierungsenergie für spontane Keimbildung laufend zunehmen muss.

Für die Variable q in Gleichung (9) stehen somit nur noch die Werte -1 und 0 zur Diskussion. Für den gesamten Exponenten $p+q+1 = m$ dürften also nur die Werte $m=2$ und $m=3$ zu sinnvollen Resultaten führen. Für die Funktion $\alpha_f^{1/m}(t)$ wird bei guter Uebereinstimmung von Theorie und Experiment eine Gerade erwartet.

Für die Darstellungen und Regressionsrechnungen wurden die Messwerte im Intervall $\alpha = 0.1$ bis 0.9 berücksichtigt. Ein Einbezug der Randwerte in die Rechnungen hätte zu einer Verfälschung der Resultate geführt, da in diesen Bereichen, wie oben erwähnt, andere kinetische Ansätze gelten müssen.

Die beste Uebereinstimmung der berechneten Funktion mit den Messwerten wurde für $m=2$ gefunden (vgl. Abb.25 und Tab. 5).

Die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die der Halbwertszeiten (vgl. Tab. 4). Auffallend ist auch hier, dass sie zwar eine eindeutige Tendenz zu kleineren Werten bei geringerer Feuchtigkeit zeigen, aber einer starken Streuung unterliegen. Offenbar ist es recht schwierig, bei Kupferschichten auf einkristallinen Spaltflächen zwei wirklich identische Proben herzustellen (vgl. dazu auch 4.6.2.2.).

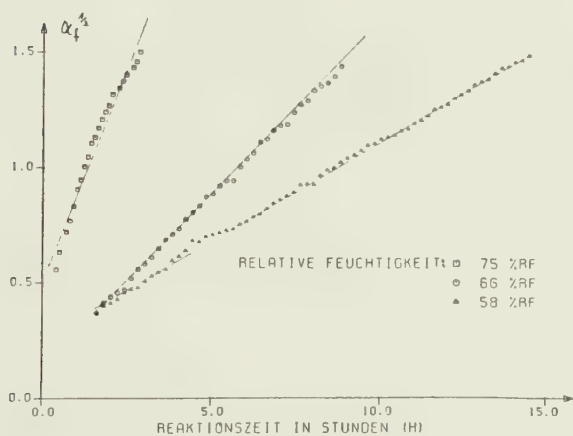
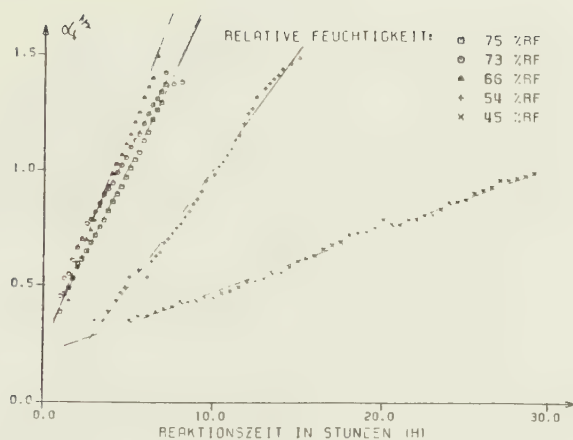


Abb.25: Darstellung der Funktion $\alpha_f^{1/2}(t)$ (Geraden) für die Oxidation von Kupferschichten auf (100)-Spaltflächen von KCl (oben) und von KBr (unten) bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten und Vergleich mit den gemessenen Werten

%rF	(100)-KCl		(100)-KBr	
	t_e (h)	$k \cdot 10^3$ (h ⁻²)	t_e (h)	$k \cdot 10^3$ (h ⁻²)
75	-1.7 ± 0.3	23.9 ± 0.1	-1.3 ± 0.3	152.7 ± 5.3
73	-2.7 ± 0.6	20.3 ± 0.3	-	-
66	-0.9 ± 0.3	39.8 ± 0.1	-0.9 ± 0.2	22.44 ± .03
58	-	-	-3.0 ± 0.4	7.51 ± .01
54	+0.2 ± 0.8	10.8 ± 0.1	-	-
45	-7.1 ± 1.5	0.80 ± .01	-	-

Tab. 5: Berechnete kinetische Parameter (Extrapolationswert t_e und Geschwindigkeitskonstante k) der isothermen Oxidation von Kupferschichten auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit

Eine weitere Information liefert hier die Grösse t_e . Auch sie unterliegt einer starken Streuung. t_e wird durch Extrapolation des gefundenen Geschwindigkeitsgesetzes auf den (vermutlichen) Anfangspunkt bei $\alpha_f = 0$ erhalten und entspricht der Grösse t_e in Gleichung (9). Ist der Wert von t_e positiv, heisst das, dass die Reaktion im Anfangsstadium langsamer abläuft als während ihrer Hauptphase. Im Extremfall (keine sichtbare Reaktion bis zum Zeitpunkt t_e) kann t_e als Latenzzeit im eigentlichen Sinne verstanden werden. Wird für t_e ein negativer Wert beobachtet, bedeutet dies dass die Anfangsphase schneller verläuft als die Hauptphase, welche mit dem gewählten Gesetz für α_f beschrieben wird. Bei den vorliegenden Messungen wurden durchwegs negative Werte für t_e beobachtet.

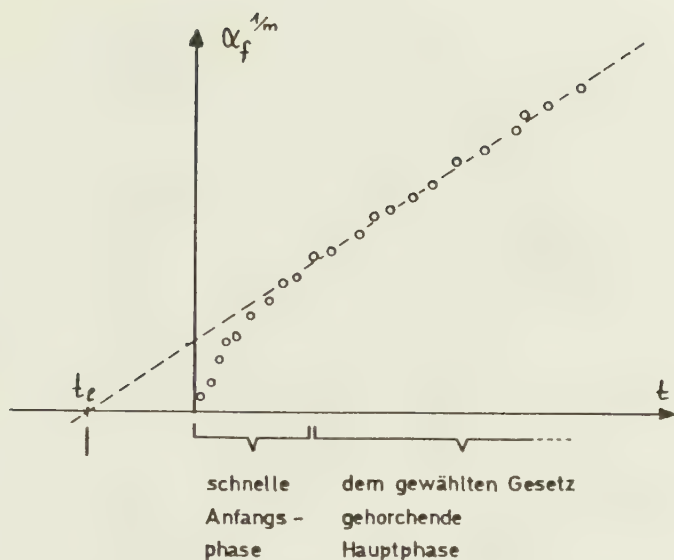


Abb. 26: Schematische Darstellung zur Interpretation der Funktion $\alpha_f^{1/m}(t)$, wie sie für die vorliegenden Messungen gefunden wurde

4.6.2.2. Kupferschichten auf Alkalihalogenid-Presslingen

Für die Kupferschichten auf Presslingen als Substrat liegen keine morphologischen Untersuchungen vor, die Hinweise auf den Mechanismus geben könnten. In Analogie zu den Kupferschichten auf Einkristallspaltflächen wurden hier dennoch verschiedene Darstellungen von $\alpha_f^{1/m}(t)$ berechnet. Es zeigte sich, dass bei nahezu allen Proben die beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment bei $m=2$ liegt (vgl. Glg.(9)).

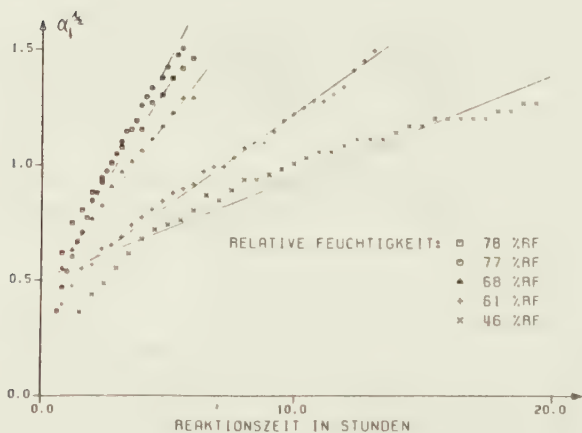
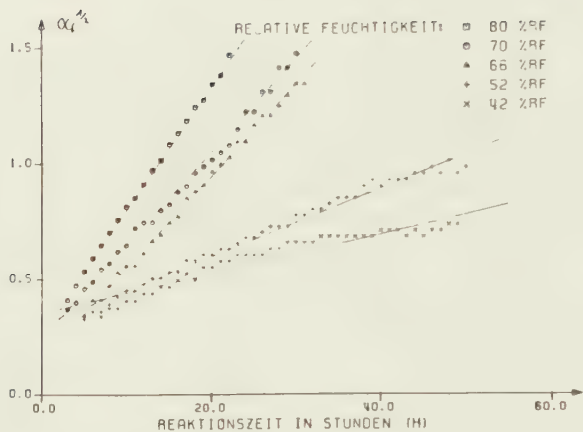


Abb.27: Darstellung der Funktion $\alpha_f^{1/2}(t)$ (Geraden) für die Oxidation von Kupferschichten auf Presslingen aus KCl (oben) und KBr (unten) bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten und Vergleich mit den gemessenen Werten

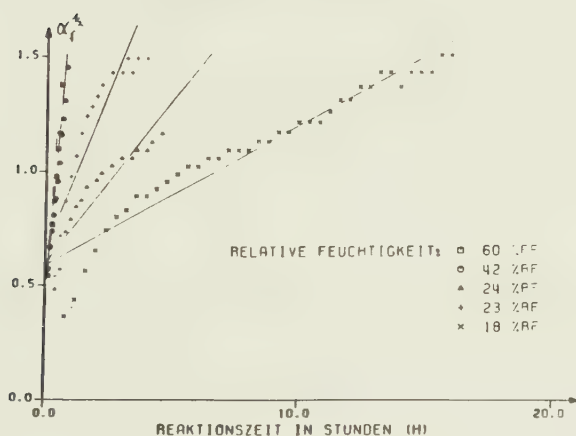
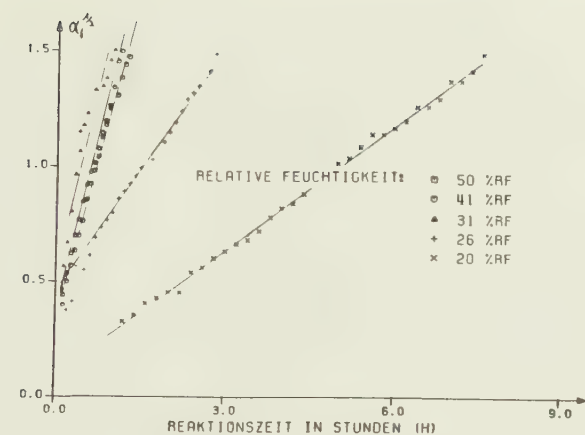


Abb.28: Darstellung der Funktion $\alpha_f^{1/2}(t)$ (Geraden) für die Oxidation von Kupferschichten auf Presslingen aus KI (oben) und RbI (unten) für verschiedene relative Feuchtigkeiten und Vergleich mit den gemessenen Werten

KCl			KBr		
%rF	t_e (h)	$k \cdot 10^3$ (h ⁻²)	%rF	t_e (h)	$k \cdot 10^3$ (h ⁻²)
80	-4.9 ± 0.4	2.97 ± .01	78	-2.9 ± 0.7	29.6 ± 1.6
70	-6.3 ± 1.3	1.62 ± .01	77	-1.7 ± 0.5	47.4 ± 1.0
66	-3.9 ± 1.1	1.59 ± .01	68	-3.3 ± 0.4	21.1 ± 8.2
52	-20.0 ± 3.8	0.23 ± .01	61	-5.5 ± 0.8	6.23 ± .06
42	-42. ± 10.	.075 ± .008	46	-11.0 ± 3.4	2.00 ± .02
KI			RbI		
%rF	t_e (h)	$k \cdot 10^3$ (h ⁻²)	%rF	t_e (h)	$k \cdot 10^3$ (h ⁻²)
50	-.34 ± .06	921 ± 6	60	-.15 ± .04	3170 ± 41
41	-.33 ± .07	1061 ± 10	42	-.30 ± .04	1659 ± 10
31	-.48 ± .19	1206 ± 110	24	-4.1 ± 1.3	20 ± 5
29	-1.3 ± 0.7	125 ± 20	23	-2.5 ± 1.2	68 ± 16
26	-.51 ± .24	33.22 ± .08	18	-9.4 ± 2.6	3.8 ± 0.3

Tab. 6: Berechnete kinetische Parameter der isothermen Oxidation von dünnen Kupferschichten auf Presspillen aus KCl, KBr, KI und RbI bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit

In allen Fällen werden auch hier negative Werte von t_e beobachtet (vgl. Tab. 6 und Abb. 27 und 28). Es scheinen demnach analoge Reaktionsmechanismen bestimmend zu sein, wie bei den Schichten auf Einkristall-Spaltflächen (vgl. oben).

Als interessante Tatsache ist ferner zu beachten, dass die Tendenz der Geschwindigkeitskonstanten zu grösseren Werten bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft hier viel deutlicher zum Ausdruck kommt, als bei den Proben auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen (vgl. Tab.5 und Tab.6 insbes. für KCl). Es dürfte sich dabei um ein statistisches Phänomen handeln. Offenbar muss eine Kupferschicht auf Presspille als eine aus vielen Einzelproben bestehende Gesamtprobe betrachtet werden. Die Einzelproben weisen dann um einen Mittelwert stark streuende Reaktionsgeschwindigkeiten auf, welche über die gesamte Probe gemittelt aber doch einen verlässlichen Wert ergeben. Lichtoptische Untersuchungen an teiloxydierten Kupferschichten auf verschiedenen Alkalihalogenid-Presspillen weisen ebenfalls in diese Richtung (vgl. Zf. 5.4.).

Abb. 29 zeigt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für das quadratische Gesetz (nach Glg. (9)) von der Feuchtigkeit für verschiedene Substrate als Presspillen. Die gestrichelten Linien illustrieren die Tendenz der Konstanten, mit abnehmender Feuchtigkeit abzunehmen. Bei KI und RbI als Substrate sind ferner Knicke in den Kurven erkennbar. Die Geschwindigkeitskonstanten scheinen dort im Bereich $\log(k)=0$ eine obere Grenze zu erreichen. Weiter wird deutlich, dass sich die

Reaktionsgeschwindigkeiten der Kupferschichten auf den beiden Iodiden von jenen auf KBr- und KCl-Presspillen stark unterscheiden.

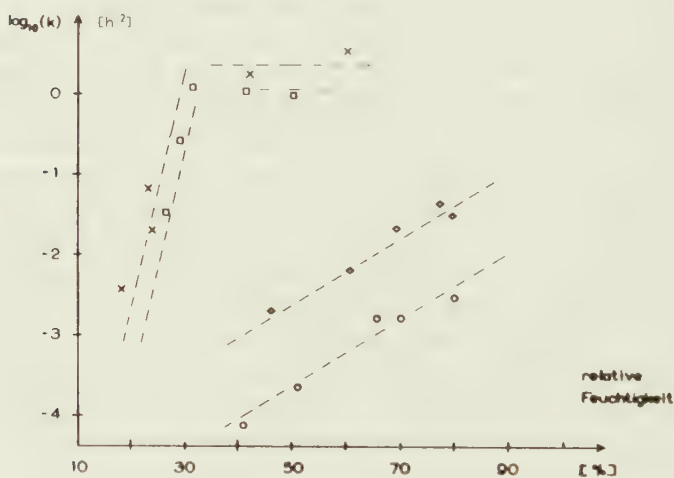


Abb. 29: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der relativen Feuchtigkeit bei der Oxidation von Kupferschichten auf verschiedenen Presspillen-Substraten: $\circ$ KCl, $\diamond$ KBr, $\square$ KI, $\times$ RbI

4.6.3. Diskussion des Reaktionsverhaltens

Der Oxidationsvorgang, wie er sich aufgrund der oben beschriebenen Messungen und Beobachtungen präsentiert, sei im folgenden nochmals beschrieben. Er lässt sich in zwei unterschiedliche Phasen einteilen: Anfangs- und Hauptphase.

In der Anfangsphase bilden sich Keime von Cu_2O in den Spalten zwischen den Cu-Körnern und in ihrem Innern an (zufällig) besonders stark fehlgeordneten Stellen (vgl. Zf. 3.4.) Diese Keime wachsen sehr schnell zu einer Grösse von etwa $100 \text{ \AA}$ heran. Erst hernach, in der Hauptphase, beginnt ein langsames, aber kontinuierliches Wachstum. Für dieses Verhalten sind zwei Erklärungen möglich:

- 1) Die Keime bilden sich an Fehlstellen im Cu-Gitter oder solchen an der Cu-Oberfläche. Da die Umgebung dieser Keimbildungszentren ebenfalls noch verzerrt ist, ist sie gegenüber der Oxidation anfälliger, als das weiter entfernt liegende Material. Erst wenn dieser reaktivere Bereich vollständig zu Cu_2O umgesetzt ist, und der Oxidkristallit nunmehr an ungestörtes Edukt angrenzt, geht das Wachstum in eine langsamere Phase über.
- 2) Wird ein Reaktionsmechanismus angenommen, bei welchem die produktbildenden Atome oder Ionen in einer H_2O -Adsorptionsschicht vorliegen (vgl. unten), kann ein Modell aus der Lösungsschemie angewendet werden: Vor der Keimbildung ist eine Uebersättigung der produktbildenden Spezies in der Adsorptionsschicht vorhanden. Diese ist notwendig, damit sich ein Keim bilden kann. Entsteht dann in dieser übersättigten Phase Cu_2O , so wird es so

lange mit erhöhter Geschwindigkeit wachsen, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt und die Uebersättigung abgebaut ist.

Wenn die potentiellen Keimbildungszentren annähernd aufgebraucht sind beginnt die Hauptphase. Da die Oxidkeime nun in stabiles Kupfermetall mit wenig Fehlstellen hineinwachsen, tritt ein langsames Wachstum auf. Nach Ziffer 3.4. bilden sich dabei nicht beliebig grosse, flache Cu_2O -Kristalle aus, sondern solche mit durchschnittlicher Grösse um 250 Å. Es muss angenommen werden, dass sich an der Phasengrenze jeweils in diesem Stadium neue Keime bilden, welche die weitere Ausbreitung der Oxidationszonen bewirken, während die zuerst gebildeten Kristalle praktisch nicht mehr weiterwachsen.

Die Hauptphase lässt sich mit einem quadratischen Wachstumsgesetz beschreiben. Die gemessenen Werte für α stimmen dabei über einen weiten Bereich mit den theoretischen Annahmen überein (vgl. Abb. 25, 27 und 28). Der Reaktionsmechanismus ändert sich also über diesen Bereich hinweg nicht merklich. Ein quadratisches Wachstumsgesetz wird aus der Theorie mit den Annahmen für ein isotropes Wachstum nach allen Raumrichtungen bei einer zweidimensionalen Probenform (hier dünne Schicht) erhalten (vgl. z.B. auch [30]).

Der Ablauf der Oxidation dünner Kupferschichten auf Alkalihalogeniden bei Raumtemperatur und die festgestellten Abhängigkeiten von Wasserdampfdruck und Substratmaterial können durch ein Modell, welches auf folgenden Annahmen basiert, erklärt werden:

- 1) Die Oxidation läuft über andere Zwischenprodukte und Uebergangszustände ab als bei höheren Temperaturen in trockener Atmosphäre.
- 2) Der Materialtransport von Zwischenprodukten besteht in einer durch adsorbiertes Wasser unterstützten Oberflächendiffusion.
- 3) Die Reaktion spielt sich zum Teil (aus 2 und 3 folgernd) in einer H₂O-Adsorptionsschicht auf den Oberflächen von Cu, Cu₂O und Substrat ab.
- 4) Diese Adsorptionsschicht soll einer wässrigen Lösung verwandte Eigenschaften besitzen.

Da die Substrate in Wasser gut löslich sind, werden merkliche Konzentrationen an Halogenidionen in der Adsorptionsschicht vorliegen. Diese führen zur Komplexierung des in der Adsorptionsschicht vorliegenden Cu⁺_{aq}-ions und damit zu dessen Stabilisierung gegenüber einer Weiteroxidation zu Cu²⁺_{aq}. Die Reaktionsgleichungen des Redoxprozesses können daher wie folgt formuliert werden:



Die beiden Teilreaktionen müssen nicht notwendigerweise am selben Ort ablaufen, da die Elektronen durch die feste Phase (bestehend aus Cu und Cu₂O) fließen können. Die Kupferoxidation wird eher in Substratnähe ablaufen, da dort die Halogenidionen, welche zur Komplexierung benötigt werden, die grösste Aktivität besitzen. Die Reduktion von O₂ wird sich dagegen aus dem analogen Grund (Sauerstoff-

aktivität) eher an der freiliegenden Oberfläche der Kupferschicht abspielen.

Für die Bildung des Cu_2O ist in diesem Fall ein Materialtransport über die H_2O -Adsorptionsschicht notwendig. Die Produktbildung kann wie folgt beschrieben werden:



Für die Komplexe mit $n=2$ sind die Gleichgewichtskonstanten β_2 aus wässrigen Systemen bekannt. Sie betragen für $\text{X}=\text{Cl}$: $10^{5.1}$, für $\text{X}=\text{Br}$: $10^{5.5}$ und für $\text{X}=\text{I}$: $10^{8.7}$ [31]. In Kombination mit der Löslichkeitsbedingung für Cu_2O ($K_{\text{so}} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ [31]) erhält man folgende Ungleichung für die Stabilität von Cu_2O in Gegenwart von Halogenidionen und Wasser:

$$\text{Cu}_2\text{O} \text{ fällt aus, wenn } [\text{CuX}_2^-][\text{OH}^-] > [\text{X}^-]^2 \cdot K_{\text{so}} \cdot \beta_2 \quad (13)$$

Die in eckigen Klammern stehenden Ausdrücke sind dabei als Aktivitäten zu verstehen, da diese gerade in dem Falle, wo die Wasserphase nur aus einer Adsorptionsschicht besteht, wesentlich vom Wert für die Konzentrationen abweichen dürften.

Gleichung (13) beschreibt das Oxidationsverhalten der Kupferschichten auf Alkalihalogeniden qualitativ recht genau. Je grösser die rechte Seite des Ausdrucks ist, desto grössere Aktivitäten und damit auch Konzentrationen dürfen die produktbildenden Spezies Cu(I) -Komplex und OH^- aufweisen, bevor sich Cu_2O bildet. Je grösser die Konzentrationen sind, desto grösser werden auch die durch Diffusion

zum Ort der Kristallisation transportierten Mengen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Cu_2O sollte also direkt von der Grösse der rechten Seite von Gleichung (13) abhängig sein. Dieser Wert hängt je nach Art des Substrats im wesentlichen von zwei Variablen ab: Der Komplexbildungskonstanten β_2 und der Anionenkonzentration $[\text{X}^-]$. Beide nehmen in der Reihe von Cl^- zu Br^- zu I^- stark zu. Die Konzentration von X^- steigt mit der Löslichkeit des Substrats in Wasser (aber vgl. Zf. 5.5.), die Werte von β_2 sind oben aufgeführt.

Die Diffusionskoeffizienten der produktbildenden Spezies Cu(I) -Komplex und OH^- geben Aufschluss über den Ort, wo die Kristallisation von Cu_2O am wahrscheinlichsten stattfinden wird. Da die an der Oberfläche der Kupferschicht gebildeten OH^- -Ionen wesentlich beweglicher sind als die schwereren Kupferkomplexe, wird Cu_2O eher in der Nähe des Bildungsortes des Cu(I) -Komplexes entstehen, d.h. vor allem in den Spalten zwischen den Kupferkristalliten. Dies gilt ganz besonders für die Anfangsphase, wenn noch genügend potentielle Keimbildungszentren vorhanden sind.

Der Einfluss der Substratanionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit dürfte somit vor allem in der Stabilität der gebildeten Cu(I) -Komplexe begründet liegen. Ebenfalls zu berücksichtigen dürfte die Mikroporosität der Schichtstruktur sein. Das Erreichen einer oberen Geschwindigkeitslimite bei der Oxidation der Kupferschichten auf KI und RbI weist auf eine Sättigungserscheinung bei der Wasseradsorption hin. Eine weitere Erhöhung des Wasserdampf-

drucks führt dort offenbar zu keinem weiteren Wachstum der Wasseradsorptionsschicht. Damit wird auch die Diffusionsrate nicht weiter erhöht und die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt annähernd konstant.

Das Vorliegen von Halogenidionen in der Adsorptionsschicht führt letztlich auch zum Einbau geringer Mengen davon ins Cu(I)-oxidgitter (vgl. Zf. 5.3.).

5. Ergänzende Untersuchungen

5.1. Orientierungsbeziehungen zwischen Substrat, Kupfer und Kupfer(I)-oxid

5.1.1. Orientierung Substrat-Deposit (Alkalihalogenid-Kupfer)

Bei der Abscheidung von Kupfer auf Alkalihalogenid-(100)-Spaltflächen beobachtet man immer folgende Orientierungsbeziehung [13,16]:

$$(100)_{\text{Substrat}} // (100)_{\text{Cu}} , [011]_{\text{Substrat}} // [011]_{\text{Cu}}$$

Dies wurde für 12 verschiedene Alkalihalogenide an 1500 Å dicken Aufdampfschichten [16] nachgewiesen. Es ist nicht anzunehmen, dass die Orientierung dünnerer Schichten von dieser Beziehung abweicht. Ho. et al. [34] berichten über eine analoge Orientierung einer nur 100 Å dicken Kupferschicht auf der (111)-Fläche von NaCl.

Die eigenen Beobachtungen, besonders jene der epitaktischen Aufwachsung von Kupfer auf KBr-Presslingen (vgl. Zf. 3.3.), scheinen die Vermutung zu bestätigen, dass zwischen Alkalihalogeniden und Kupfer auf sämtlichen Kristallflächen eine analoge, sozusagen "3-dimensionale" Epitaxiebeziehung besteht. Das würde heissen, dass die beiden Kristallgitter, unabhängig davon, mit welchen Flächen sie aneinandergrenzen, immer die gleiche relative Orientierung einnehmen.

5.1.2. Orientierungen Edukt-Produkt (Kupfer-Kupferoxid)

5.1.2.1. Literaturübersicht

Mit der Oxidation von Kupferoberflächen haben sich eine ganze Reihe von Autoren beschäftigt. Eine Hauptregel, die sich auch in den vorliegenden Experimenten bestätigt, besagt, dass zwischen Edukt und Produkt die azimutale Orientierung $[011]_{\text{Kupfer}} // [011]_{\text{Oxid}}$ die bestimmende Beziehung (vor der Orientierung der Ebenen zueinander) darstellt. Als Erste formulierten dies Gwathemey et al. 1956 [33]. Asper [3] berechnete die Fehlpassung in dieser Richtung zu nur 1.58%, wenn eine Koinzidenz nach jedem sechsten Cu-Atom von Kupfer und nach jedem fünften Cu-Atom vom Oxid postuliert wird. Dieselbe Beobachtung wird auch bereits in einer früheren Arbeit beschrieben [35], wo Cu_2O orthorhombisch, in $[011]$ -Richtung verzerrt, indiziert wird, mit:

$$a = 6.131 \text{ \AA}, b = 6.029 \text{ \AA}, c = 4.206 \text{ \AA}$$

Hier entspricht die orthorhombische a-Achse der $[110]$ -Achse des verzerrten kubischen Cu_2O -Gitters. Sie ist um 1.55% verlängert. Die Volumen Anpassung erfolgt vor allem durch Verkürzung der $[001]$ -Richtung des kubischen Gitters (orthorhombische c-Achse)

5.1.2.2. Eigene Beobachtungen

Bei der Oxidation der untersuchten Schichten wurden verschiedene Edukt-Produkt Orientierungen beobachtet. Sie erfüllen alle die oben erwähnte Regel $[011]_{\text{Cu}} // [011]_{\text{Oxid}}$.

Für die folgende Diskussion soll der Einfachheit halber angenommen werden, dass sich das Produkt (Oxid) auf einer (100)-Fläche des Kupfers bildet. Wie in Kapitel 3 und 4 beschrieben entsteht es allerdings in Wirklichkeit zum Teil zwischen den einzelnen Kupferkörnern, d.h. es kommen auch andere Kristallflächen von Cu als (100), z.B. (110) oder (111), als Substrat für das Oxid in Frage.

Abbildung 30 zeigt die Feinberichs-Elektronenbeugung einer nur zum Teil oxidierten Kupferschicht. Die auftretenden Reflexe können den Netzebenenabständen von Cu und von Cu_2O zugeordnet werden, oder sie lassen sich durch Doppelbeugung an den beiden überlagerten Kristallgittern erklären. Aus den stärksten auftretenden Reflexen kann leicht die quantitativ überwiegende Orientierungsbeziehung abgeleitet werden. Vom Metall liegt eine (100)-Zone vor, in welcher die Reflexe vom Typ (002) und (022) die grösste Intensität aufweisen. Ein Teil der starken Cu_2O -Reflexe (011), (002) und (022) lässt sich ebenfalls einer Zone (100) von Cu_2O zuordnen. Damit folgt als erste Angabe für die Hauptorientierung die Beziehung der Kristallflächen zueinander: $(100)_{\text{Cu}} // (100)_{\text{Cu}_2\text{O}}$. Die Reflexe $(022)_{\text{Cu}_2\text{O}}$ und $(022)_{\text{Cu}}$ sowie $(002)_{\text{Cu}_2\text{O}}$ und $(002)_{\text{Cu}}$ liegen zudem je auf der gleichen kristallographischen Achse, was die azimutale Orientierung

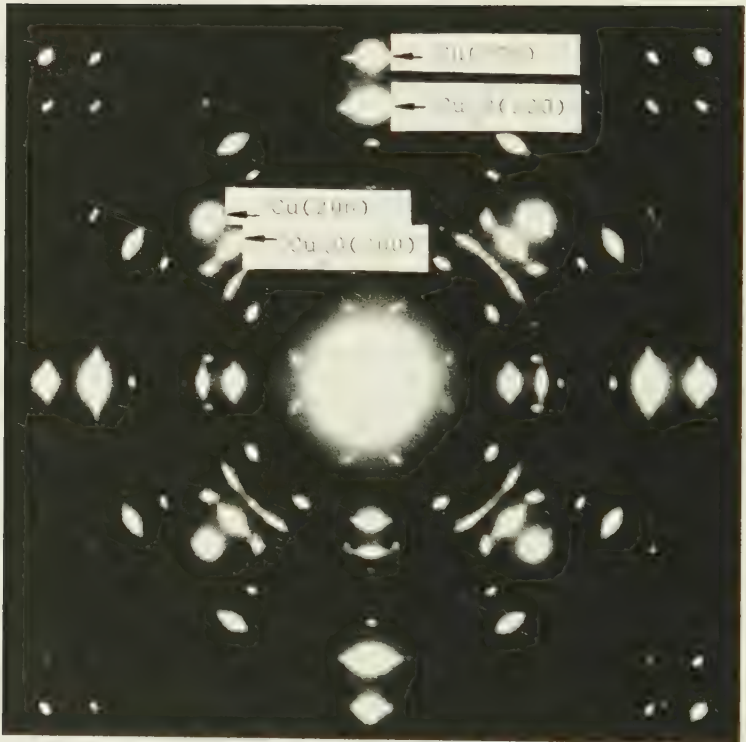


Abb. 30: Feinbereichs-Elektronenbeugung einer unvollständig oxidierten Kupferschicht (Dicke um 500 Å), Beschleunigungsspannung: 100 kV

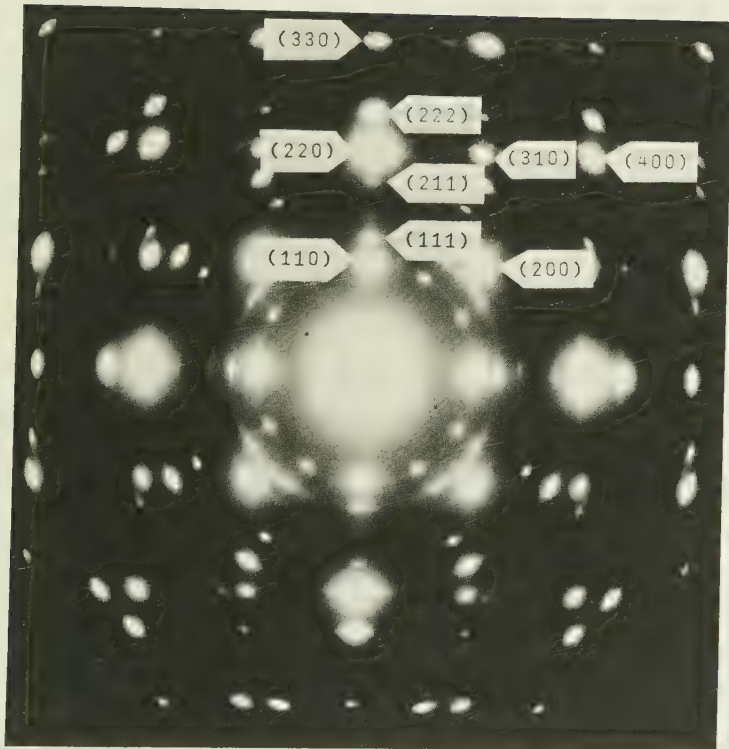


Abb. 31: Feinbereichs-Elektronenbeugung einer vollständig oxidierten Kupferschicht (ursprüngliche Dicke um 500 Å), Beschleunigungsspannung: 100 kV

der beiden sich berührenden Kristallflächen festlegt. Sie kann geschrieben werden als $[001]_{\text{Cu}_2\text{O}} // [001]_{\text{Cu}}$, oder gleichbedeutend als $[011]_{\text{Cu}_2\text{O}} // [011]_{\text{Cu}}$. Im folgenden soll hier immer die zweite Form benützt werden, da sie für das System Cu-Cu₂O besonders charakteristisch ist (vgl. dazu Zf. 5.1.2.1.).

Die Orientierungsbeziehung der hauptsächlich vorkommenden epitaktischen Aufwachsung lautet somit zusammengefasst:

$$(100)\text{Cu}_2\text{O} // (100)\text{Cu} \quad , \quad [011]\text{Cu}_2\text{O} // [011]\text{Cu}$$

Wegen des Auftretens von doppelt gebeugten Reflexen eignet sich die Feinbereichs-Elektronenbeugung in Abb. 30 nicht dazu, die schwächer vertretenen Orientierungsbeziehungen abzuleiten. Besser dafür geeignet ist die Feinbereichs-Elektronenbeugung einer vollständig durchoxidierten Schicht (Abb. 31). Hier treten keine störenden Doppelbeugungen auf, weil nur eine einzige Phase vorliegt. Dieses Elektronen-Diffraktogramm kann durch Ueberlagerung von vier verschiedenen Zonen des Kupfer(I)-oxids erklärt werden: (100) , $(11\bar{1})$, $(0\bar{1}1)$ und $(2\bar{1}1)$, in absteigender Reihenfolge ihrer Häufigkeit. Die 3 letztgenannten Zonen haben eine niedrigere Symmetrie als $(100)_{\text{Cu}}$ und kommen daher je zweimal vor, jeweils 90° um die Zonenachse gedreht.

Abbildung 32 zeigt eine Rekonstruktion des Diffraktogramms. Die starken (220) -Reflexe wurden mit besonders grossen Punkten eingezeichnet, um dem Betrachter die Ori-

entierung zu erleichtern. Die Reflexe wurden je nach Zonenzugehörigkeit durch verschiedene Symbole dargestellt. Aus dieser Rekonstruktion können die Orientierungsbeziehungen zum Kupfer abgeleitet werden (Tab.7).

Symbol in Abb. 32	Nr.	Ebenen Oxid//Metall	Achsen Oxid//Metall
●	1	(100) // (100)	[011] // [011]
◄	2	(11 $\bar{1}$) // (100)	[011] // [011] [011] // [0 $\bar{1}$ 1]
●	3	(0 $\bar{1}$ 1) // (100)	[011] // [011] [011] // [0 $\bar{1}$ 1]
▲	4	(2 $\bar{1}$ 1) // (100)	[011] // [011] [011] // [0 $\bar{1}$ 1]

Tab. 7: Gefundene epitaktische Beziehungen zwischen Oxid und Kupfer

Die Orientierungen 1 und 2 wurden in der Literatur sehr häufig beobachtet. Ueber das Auftreten von Orientierung 3 existiert bisher nur eine Angabe [36], Nummer 4 ist noch nicht beschrieben worden. Das Auftreten selten beobachtbarer Orientierungsbeziehungen mag damit zusammenhängen, dass zwischen den Kupferkristalliten in der

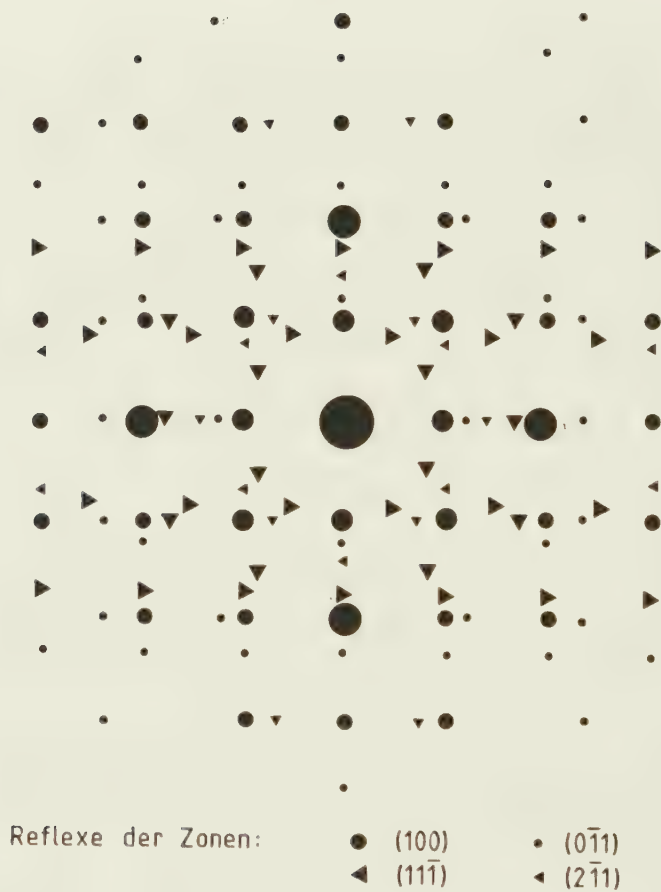


Abb. 32: Rekonstruktion der Feinbereichselektronenbeugung aus Abb. 31

Schicht ein reichhaltiges Angebot an bisher als Substrat noch nicht untersuchten kristallographischen Flächen des Metalls existiert. Als weitere Erklärungsmöglichkeit wäre ein direkter Einfluss des Alkalihalogenids zu diskutieren. Das Epitaxiesystem Cu_2O auf Alkalihalogeniden ist jedoch noch unbekannt, und es stehen somit keine Literaturangaben zum Vergleich zur Verfügung.

5.2. Analyse der Verbreiterung von Röntgenreflexen

Die wichtigsten Gründe für eine Verbreiterung von Röntgenreflexen sind in der Verzerrung der Kristallgitter und in der Teilchengrösse zu suchen.

Unter 'Verzerrung des Kristallgitters' versteht man dabei, dass die Gitterkonstanten einzelner Kristalliten infolge epitaktischer Deformation statistisch um einen Mittelwert schwanken (heterogene Verzerrung). Unter der Teilchengrösse versteht man die Ausdehnung der kohärent streuenden Bezirke, senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen gemessen. Bei unverzerrten dünnen Schichten kann somit durch Messungen an Netzebenen, welche parallel der Schichtebene liegen, auf die Schichtdicke geschlossen werden.

Weitere Grössen, welche die Reflexbreite beeinflussen, aber nicht von der Probe abhängen, sind die $K\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung der Röntgenstrahlung und die durch die Apparatekonstruktion bedingte Reflexbreite.

Die Reflexbreite kann als Integral- oder als Halbwertsbreite angegeben werden. Das Verhältnis dieser beiden Grössen ist normalerweise konstant. Da mit den vorliegenden Messungen nur qualitative Aussagen angestrebt wurden, erschien es sinnvoll, mit der einfacher messbaren Halbwertsbreite zu arbeiten.

5.2.1. Korrektur der Kameraeinflüsse

Die $K\alpha_1$ -Aufspaltung der Röntgenstrahlung wurde mit Hilfe der Rachinger-Korrektur [32] für den Cu(200)-Reflex (50.48° in 2θ) auf 0.03° in 2θ abgeschätzt. Die apparativ bedingte Reflexbreite wurde aus den benachbarten $K\beta$ -Reflexen des Substrates bestimmt (vgl. Abb. 19). Diese Methode liefert einen recht genauen Wert, da die $K\beta$ -Linie nicht aufgespalten ist. Die Messung ergab einen Wert von 0.09° in 2θ . Die in Tab. 8 und 9 wiedergegebenen Werte sind bereits um diese beiden Grössen korrigiert.

5.2.2. Trennung von Verzerrungs- und Schichtdickenanteil

Aus theoretischen Betrachtungen folgt [32], dass sich die beiden Anteile aus Schichtdicke und Verzerrung nicht additiv verhalten. Eine gute Näherung wird mit Gleichung (14) erreicht:

$$B_s/B = 1 - (B_v/B)^2 \quad (14)$$

B_s : Halbwertsbreite aufgrund der Schichtdicke, B_v : Halbwertsbreite aufgrund der Gitterverzerrung, B : gesamte Reflexbreite.

Ueber diese Gleichung lässt sich bei bekannter Schichtdicke ein Wert für die Kristallgitterverzerrung gewinnen. Die Umrechnung der entsprechenden Peakbreitenanteile in die anschaulichen Grössen Schichtdicke a und Gitterverzerrung $\Delta d/d$ wurde über folgende Beziehungen erhalten:

Schichtdicke (Scherrer-Gleichung):

$$a = k \cdot \lambda / (B_s \cdot \cos \theta) \quad (15)$$

$\bar{a}$: Schichtdicke, λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung,

θ : Bragg-Winkel, k : Konstante = 1.0

Gitterverzerrung (Ansatz von Wilson [32]):

$$\Delta d/d = B_v / (4 \cdot \tg \theta) \quad (16)$$

$\Delta d/d$: Verzerrungsparameter, θ : Bragg-Winkel

5.2.3. Diskussion der Resultate

In den Tabellen 8 und 9 sind die Resultate der Untersuchungen über die Reflexverbreiterung dargestellt. Bei den verwendeten Kupferschichten handelt es sich um hochorientierte epitaktisch auf KCl- und KBr-(100)-Einkristallspaltflächen aufgewachsene Schichten. Es zeigte sich, dass in beiden Fällen die Peakbreite der Kupfer-(200)-Reflexe während der Oxidation leicht abnimmt. Um dieses Verhalten zu erklären sollen vorerst zwei Modellfälle der Schichtoxidation diskutiert werden.

Fall 1: Die Oxidation der Schicht erfolgt senkrecht zur Substratoberfläche von der Schichtoberseite her, wie dies auch bei massiven Kupferproben oder sehr dicken Schichten beobachtet wird. Die Kupfermetallschicht wird dabei immer dünner.

Der Peakbreitenanteil der Schichtdicke muss dabei stark zunehmen und gegen Ende der Reaktion asymptotisch gegen ∞ laufen.

Fall 2: Die aus einzelnen, nur zum Teil zusammengewachsenen Körnern aufgebaute Schicht wird, begünstigt eventuell durch eine Beteiligung des Substrats am Reaktionsprozess, vorwiegend aus den Spalten zwischen den Körnern heraus oxidiert. Die Wachstumsrichtung des Oxids liegt demnach parallel der Substratoberfläche. Da nur die Ausdehnung der Kupferkristalliten senkrecht zur Substratoberfläche auf die Peakbreite einen Einfluss hat, wird hier der Peakbreitenanteil aufgrund der Schichtdicke fast bis zum Ende des Oxidationsprozesses konstant bleiben.

Ein Vergleich des theoretischen Verlaufs für beide Modelle mit den gemessenen Werten (Abb. 33) zeigt, dass das vorliegende Reaktionssystem sich eher dem Fall 2 entsprechend verhält. Die leichte Abnahme der Reflexbreite bis zu einem Wert, der für eine unverzerrte Schicht der verwendeten Schichtdicke erwartet wird, lässt darauf schliessen, dass sich auch die Verzerrung der Kupferteilchen in der Schicht während der Reaktion abbaut.

Eine Erklärung für die Abnahme der Gitterverzerrung während der Reaktion muss in der epitaktischen Aufwachsung der Kupferschicht auf dem Substrat gesucht werden. Für den Verlauf des Verzerrungsparameters der Kupferschicht während der Oxidation sei auf die Tabellen 8 und 9 verwiesen. Der Vorgang kann etwa folgendermassen skizziert werden:

Rel. Intensität	korr. Breite	Position 2 θ	scheinb. Dicke*	Verzerrung	
				B_v^{**}	$\Delta d/d \cdot 10^3$
[%]	[Grad]	[Grad]	[Å]	[Grad]	
100.0	0.270	50.42	362	0.137	1.27
78.0	0.270	50.42	362	0.137	1.27
69.0	0.252	50.44	388	0.114	1.06
57.3	0.240	50.45	407	0.098	0.91
49.0	0.228	50.47	428	0.080	0.74
42.5	0.236	50.45	414	0.092	0.85
32.5	0.212	50.47	461	0.050	0.47
28.0	0.210	50.46	465	0.046	0.42
14.3	0.210	50.46	465	0.046	0.42
6.8	0.190	50.45	514	-	-
2.1	0.200	50.45	488	0.0	0.0

* Für den Ansatz $B = B_s$ (ohne Verzerrungsanteil)

** nach Gleichung (14) für $B_s = 0.200^\circ$ (Schichtdicke 490 Å)

Tab. 8: Halbwertsbreiten und Peakposition des Cu(200)-Reflexes von Cu-Schichten auf KCl-(100)-Spaltflächen (Serie 84) im Verlauf der Oxidation

Rel. Intensität	korr. Breite	Position 2 θ	scheinb. Dicke*	Verzerrung	
				B_v^* [Grad]	$\Delta d/d \cdot 10^3$
[%]	[Grad]	[Grad]	[Å]		
100.0	0.31	50.49	315	0.185	1.71
97.2	0.33	50.49	296	0.207	1.92
94.4	0.30	50.48	326	0.173	1.60
90.6	0.30	50.49	326	0.173	1.60
81.9	0.30	50.48	326	0.173	1.60
77.8	0.29	50.49	337	0.162	1.50
76.4	0.28	50.48	349	0.150	1.39
75.8	0.27	50.49	362	0.137	1.27
69.2	0.28	50.49	349	0.150	1.39
60.6	0.25	50.50	391	0.112	1.03
50.8	0.23	50.50	425	0.083	0.77
33.3	0.21	50.49	465	0.046	0.42
23.3	0.21	50.48	465	0.046	0.42
14.4	0.19	50.51	514	-	-
10.6	0.20	50.51	488	0.0	0.0
6.1	0.19	50.49	514	-	-
2.5	0.19	50.49	514	-	-

* vgl. die entsprechenden Erklärungen zu Tab. 8

Tab. 9: Halbwertsbreiten und Peakposition des Cu(200)-Reflexes von Cu-Schichten auf KBr-(100)-Spaltflächen (Serie 85) im Verlauf der Oxidation

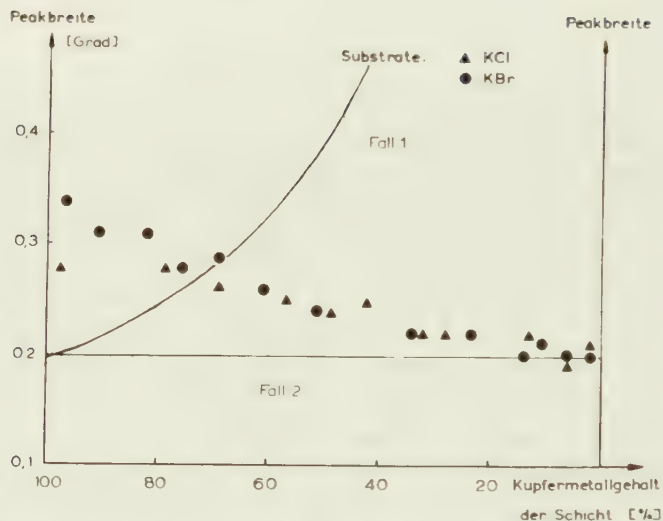


Abb. 33: Verlauf der gemessenen Reflexbreite des Kupfer-(200)-Reflexes während der Oxidation zu Cu_2O , und der für die beiden Modellfälle 1 und 2 erwartete Verlauf

Die unreaktierte Schicht weist bei Beginn der Oxidation eine Gitterverzerrung auf, welche durch die Anpassung des Kupfergitters ans Substratgitter bedingt ist. Im Verlauf der Oxidation treten als Folge des grösseren Platzbedarfes des Kupferoxids mechanische Spannungen auf. Diese führen dazu, dass sich nach und nach einzelne noch nicht oxidierte Kupferpartikel von der Substratoberfläche lösen. Das verzerrte Kristallgitter relaxiert.

Ein Indiz dafür, dass es sich um mechanische Spannungen handelt, welche sich ruckartig lösen, ergeben auch die Messungen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (vgl.

Zf. 4.4.4.). Dort wurde festgestellt, dass gegen Ende der Oxidationsprozess stufenweise vor sich geht, als ob nach und nach leitende Verbindungsstücke in der Schicht reissen würden.

Im weiteren wird die durchschnittliche Verzerrung des Kupfergitters auch darum abnehmen, weil die verzerrten Kristallite, welche eine höhere Energie besitzen, vom Oxidationsprozess früher erfasst werden als die unverzerrten (vgl. dazu auch die morphologischen Untersuchungen in Ziffer 3.4.).

5.2.4. Peakposition

Eine genaue Bestimmung der Reflexlage konnte durch Eichung mit den benachbarten $K\beta$ -Reflexen des Substrats (vgl. Abb. 19) erreicht werden. Die Durchschnittswerte für die daraus errechnete Gitterkonstante des Kupfergitters aus 11 bzw. 17 Messungen betragen $3.6178 \text{ \AA}$ für Cu auf KCl und $3.6198 \text{ \AA}$ für Cu auf KBr. Sie weichen damit um nur 0.06 bzw. 0.12 % vom genauesten verfügbaren Literaturwert für Cu ab ($3.61529 \text{ \AA}$ [37]), was noch innerhalb der Vertrauensgrenze der Messmethode liegt. Eine gerichtete epitaktische Verzerrung der Kupferschicht auf KCl- und KBr-(100)-Spaltflächen ist demnach nicht nachweisbar. Auch eine Verschiebung der Reflexlage im Verlauf der Oxidation wurde nicht beobachtet.

5.3. Analytische Untersuchungen der Produktschicht

Die oben beschriebenen Untersuchungen (insbes. Zf. 4.5.) zeigen, dass das Substrat die Oxidationsgeschwindigkeit der Kupferschicht merklich beeinflusst. Die Gründe dafür dürften nicht in einer epitaktischen Verzerrung der Kupferschicht liegen, da eine solche nicht nachgewiesen werden konnte (vgl. Zf. 5.2.4.). Die unterschiedliche Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Wasserdampfdruck deutet weiter darauf hin, dass sich auch das Substrat selber chemisch an der Reaktion beteiligt. Diese Hypothese kann bewiesen werden, wenn Elemente des Substrats in der Produktschicht nachgewiesen werden können.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden an einem Raster-Elektronenmikroskop (Stereoscan S4) mit einem Röntgenfluoreszenz-Zusatz (EDAX 707) durchgeführt. Als Proben wurden vollständig oxidierte Kupferschichten der Serien 67,68, und 75 auf doppelt destilliertem Wasser von ihren Substraten abflottiert und zweimal zwecks weiterer Reinigung auf ein neues Wasserbad übertragen. Die sauber gewaschenen Schichten wurden auf Graphitfolie präpariert.

Die Analysenergebnisse wurden in Tabelle 10 zusammengefasst. Eine direkte Interpretation der Intensitäten ist vom verwendeten Gerät her nicht sinnvoll, eine halbquantitative Aussage aber möglich. Aus den Messungen kann folgendes entnommen werden:

Substrat E (keV)	Cu $\kappa\alpha$ 8.04	Cu $\kappa\beta$ 8.94	Cu $L\alpha$ 0.93	Cl $\kappa\alpha$ 2.62	Br $L\alpha$ 1.49	I $L\alpha$ 3.94	I $L\beta$ 4.22	K $\kappa\alpha$ 3.31	Rb $L\alpha$ 1.69
p-KCl	++	++	++	+	-	-	-	-	-
p-KBr	++	++	++	-	+	-	-	-	-
p-RbI	++	++	++	-	-	+	+	-	-

Tab. 10: Beobachtete Röntgenfluoreszenz-Strahlungen,
Befund: ++ stark, + schwach, - negativ

- 1) Es wurden deutlich nachweisbare Mengen der Substratanionen (Cl^- , Br^- bzw. I^-) in der Oxidschicht festgestellt.
- 2) Das Fehlen von K bzw. Rb in der Oxidschicht zeigt zusätzlich, dass die Anionen der Substrate eine wesentlich stärkere Tendenz zum Einbau in die Oxidschicht aufweisen als die Kationen.
- 3) Der Anteil der Elemente Cl, Br bzw. I ist im Vergleich zur Menge Cu sehr klein.

Aus Feinbereichselektronenbeugungen an einer oxidierten Schicht (vgl. Zf. 5.1.) und aus röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Zf. 4.5.) geht hervor, dass es sich bei der Produktschicht fast ausschliesslich um Cu_2O handelt. Zusätzliche Reflexe, welche auf das Vorhandensein anderer Cu(I)- oder Cu(II)-Verbindungen hätten schliessen lassen, wurden

nicht beobachtet. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei den festgestellten Halogenen in der Produktschicht um sehr kleine Mengen schwerlöslicher Kupfersalze handelt oder dass kleine Mengen von Anionen ins Cu_2O -Gitter eingebaut wurden.

Quantitative analytische Untersuchungen sind vom verwendeten Gerät her nicht möglich (vgl. oben). Ein Vergleich der Tendenz zum Einbau der Halogenidionen in die Produktschicht zwischen Kupferschichten auf Presslingen und solchen auf den entsprechenden Einkristallspaltflächen war deshalb nicht durchführbar.

5.4. Lichtmikroskopische Beobachtungen

Verschiedene Proben der Serien 62, 67, 68, 72, 84 und 85 (vgl. Tab. 2) wurden in teiloxidiertem Zustand bei Vergrösserungen bis zu 180-fach lichtmikroskopisch untersucht. Zwischen Kupfer- und Oxidanteil in der Schicht bestehen nur geringe, fliessend ineinander übergehende hell-dunkel-Kontraste. Deshalb wird auf eine Wiedergabe der Aufnahmen verzichtet, die Befunde sollen aber im folgenden beschrieben werden.

5.4.1. Schichten auf (100)-Spaltflächen

Bei Proben auf (100)-Spaltflächen von KCl und KBr wurden über die ganze Reaktionsdauer hinweg im Lichtmikroskop homogen erscheinende Schichten beobachtet. Sie zeigten im Durchlicht je nach Oxidationsstadium verschiedene Farben zwischen dunkel blaugrün (Kupferschicht), grün (teiloxidiert) und gelb (vollständig oxidiert). Die von Auge unter streifendem Lichteinfall beobachtbaren Interferenzfarben der oxidierten Kupferschichten reichen von rot bis silbrig-violett, was Schichtdicken der Grössenordnung von 500 bis 1000 Å entspricht (vgl. dazu auch [3]).

5.4.2. Schichten auf Presslingen

Bei Kupferschichten auf Presslingen wurden starke örtliche Inhomogenitäten bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet. Auf teiloxidierten Proben sind anhand ihrer Farbe meist Bereiche der Grösse 0.05 bis 1.0 mm mit

unterschiedlichem Reaktionsgrad feststellbar. Die Grenzen zwischen diesen Bereichen sind oft verwischt, nur selten scharf (vgl. unten). Vereinzelt wurde auch ein leichter Gradient des Oxidationsgrades von der einen Seite der Probe zur andern festgestellt.

Im Weiteren wurde beobachtet, dass die Oxidation bei Schichten auf Alkalihalogenid-Presslingen auch von Verunreinigungen der Probenoberfläche durch Staub oder von Verletzungen der Kupferschicht ausgehen kann. Es werden dann kreisförmige oxidierte Stellen mit scharfer Grenze zum umgebenden nichtoxidierten Teil der Schicht festgestellt.

5.4.3. Schichten auf Glas

Wie aus [4,5] hervorgeht, sollen Kupferschichten auf Glas eine erhöhte Reaktivität verglichen mit massiven Kupferproben aufweisen (vgl. 1.3.2.3.). Dies konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Kupferschichten auf Mikroskopierdeckgläschen (Serie 72) erwiesen sich gegenüber feuchter Luft als sehr stabil. Leicht anoxidierte Proben konnten erst durch 3-monatiges Stehen in Luft bei 100% relativer Feuchtigkeit erhalten werden. Die Oxidation beginnt in diesem Falle vornehmlich an Rändern des Substrats und im Innern der Probenfläche an Verletzungen der Schicht und bei Verunreinigungen.

Messungen der Reaktionskinetik konnten wegen der langen Reaktionszeiten und der extremen Reaktionsbedingungen nicht durchgeführt werden.

5.5. Hygroskopizität und Löslichkeit der Substrate

Der starke Einfluss des Substrats und der Luftfeuchtigkeit auf die Oxidationsgeschwindigkeit der Kupferschichten lässt vermuten, dass ein Zusammenhang zwischen der Hygroskopizität der Substrate und der Reaktivität der Aufdampfschicht besteht. Zur Charakterisierung der Hygroskopizität einer Substanz kann der Wasserdampfdruck über ihrer gesättigten Lösung bzw. deren Wasseraktivität angegeben werden. Ist der Wasserdampfdruck über einer trockenen Substanz grösser als dieser kritische Wert, beginnt sie zu zerfließen, d.h. sich im Wasser, welches laufend aus der Gasphase kondensiert, aufzulösen.

Angaben über Wasserdampfdrucke gesättigter Lösungen der als Substrate verwendeten Kaliumhalogenide (KCl, KBr und KI) konnten in der Literatur gefunden werden [19]. Zur Ermittlung der Werte für die Rubidiumsalze wurden eigene Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein Gerät zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit ('Hygroskop DT', Rotronic AG, Zürich) verwendet. Um die Vertrauenswürdigkeit der Methode zu testen, wurden auch die Wasserdampfdrucke über gesättigten Kaliumhalogenidlösungen nachgemessen. Das Gerät wurde zudem im Messbereich (60 - 90 %rF) geeicht. Die Standardlösungen (LiCl-Lösungen verschiedener definierter Konzentrationen) wurden von der Gerätefirma zu diesem Zweck bezogen. Eine Aufstellung der aus der Literatur entnommenen Werte und der eigenen Messwerte enthält Tab. 11..

Eine weitere physikalische Eigenschaft der Substrate, welche auf die Oxidationsgeschwindigkeit der Kupferschichten einen bedeutenden Einfluss ausüben dürfte, ist ihre Löslichkeit in Wasser (vgl. Zf. 4.6.3., Glg. (13)). Werte für die Löslichkeiten konnten dem 'Handbook' [17] entnommen werden. Sie wurden durch lineare Interpolation auf 25°C umgerechnet und in Tab. 11 den Wasserdampfdrücken der gesättigten Lösungen gegenübergestellt. Dabei ist ersichtlich, dass zwischen der Löslichkeit und dem Wasserdampfdruck über der gesättigten Lösung ein enger Zusammenhang besteht.

	Feuchtigkeit über der gesättigten Lösung bei 25°C [%rF]		Wasserlöslichkeit bei 25°C [gFgew./l Lösung]
	eigene Messung	aus [19]	aus [17]
KCl	83.3 ± 0.2	84.3 ± 0.2	4.8
KBr	80.2 ± 0.4	80.9 ± 0.2	5.6
KI	67.0 ± 0.4	68.9 ± 0.2	8.9
RbCl	73.4 ± 0.3	-	7.7
RbBr	78.2 ± 0.1	-	7.1
RbI	76.3 ± 0.3	-	7.7

Tab. 11: Hygroskopizität und Wasserlöslichkeit der als Substrate verwendeten Alkalihalogenuide

Wie Tab. 11 zeigt, wurden bei der Wahl der Reaktionsbedingungen zur Messung der Oxidationskinetik (vgl. z.B. Tab. 4) immer Feuchtigkeitswerte gewählt, welche unter dem Dampfdruck der gesättigten Lösungen der entsprechenden Substratsalze lagen. Somit kann die Bildung einer eigentlichen wässrigen Lösungsschicht auf der Probenoberfläche ausgeschlossen werden. In Spalten und Poren der Schicht dagegen, wo zusätzlich noch Kapillarkräfte wirksam sind, ist auch unterhalb dieser kritischen Grenze eine lokale Entstehung gesättigter Lösungen denkbar. Dies dürfte insbesondere für Poren und Spalten gelten, welche in direktem Kontakt mit der Substratoberfläche stehen. Solche Bereiche dürften auch im wesentlichen die Orte massiv erhöhter Reaktivität darstellen.

Ein Vergleich der Löslichkeitswerte der Substrate (bzw. der Wasseraktivitäten der gesättigten Lösungen) mit allen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Tabb. 4, 5 u. 6) zeigt, dass diese beiden Grössen nicht so einfach zusammenhängen, wie ein diesbezüglicher Vergleich nur innerhalb der Kalium-Reihe (KCl, KBr und KI) vermuten liesse.

Dort wird mit zunehmender Löslichkeit der Substrate und mit abnehmendem Dampfdruck über der gesättigten Lösung durchwegs eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (vgl. auch Abb. 29). Dabei stimmen auch die Proportionen recht gut: Die Kupferschichten auf KI zeigen bei weitem die grösste Reaktionsgeschwindigkeit, KI hat ebenso deutlich die grösste Löslichkeit unter den Kaliumhalogeniden.

Anders verhält es sich bei den Rubidium-halogeniden als Substrate: Die Reaktionsgeschwindigkeiten der darauf ab-
geschiedenen Kupferschichten nehmen hier im gleichen Sinne zu wie jene von Kupfer auf Kalium-halogeniden (vom Chlorid zum Iodid, vgl. Tab. 4). Die Löslichkeiten der verwendeten Rubidium-halogenide unterscheiden sich aber nur wenig (vgl. Tab. 11). Auch die Unterschiede im Dampfdruck über den gesättigten Lösungen variieren weniger stark als bei den Kaliumhalogeniden, wobei hier die grösste Hygroskopizität beim Chlorid (RbCl) gemessen wird. Eine sinnvolle Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeiten der Kupferschichten zu den besprochenen physikalischen Eigenschaften der Substrate kann hier also nicht gefunden werden, und es ist darum fraglich, ob der bei den Kalium-halogeniden festgestellte Zusammenhang (vgl. oben) nicht eher zufällig ist.

Die Hygroskopizität der Substrate scheint dennoch eine wichtige Vorbedingung für die erhöhte Reaktivität der Kupferschichten zu sein. Dies geht allein schon aus der Feuchtigkeitsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten hervor. Neben thermodynamischen Aspekten, wie sie die oben besprochenen physikalischen Eigenschaften darstellen, dürften auch experimentell schwer erfassbare kinetische Faktoren bedeutsam sein. Wie in Zf. 4.6. dargestellt bestimmt vermutlich eine Reihe komplexer Teilschritte den Reaktionsverlauf. Welcher dieser Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend wird, ist schwer abzuschätzen. An allen in Zf. 4.6. postulierten Teilreaktionen ist die Wasserphase in irgendeiner Weise beteiligt. Es kann also nicht aufgrund der Wasserdampfabhän-

gigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen dieser Schritte als einzig möglichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geschlossen werden.

Geschwindigkeitsbestimmend kann zudem auch der Materialtransport in der Schicht sein, da sich dieser vermutlich ausschliesslich über die Wasserphase abspielt. Eine Diffusion durch die feste Phase ist bei Raumtemperatur nicht denkbar.

Ein weiterer Einfluss auf die Reaktivität der Kupferschichten kann auch von der morphologischen Beschaffenheit der Schicht und der darunterliegenden Substratoberfläche herrühren. Spalten und Poren in der Schicht dürften die Reaktivität eher fördern, eine kompakte Schicht sie aber eher herabsetzen. So können auch die Reaktivitätsunterschiede zwischen Kupferschichten auf KCl Presslingen und Einkristallspaltflächen ansatzweise erklärt werden (vgl. Abb. 21 und 22). Diese komplexen Verhältnisse können die Zusammenhänge verschleiern, welche zwischen der Hygroskopizität der Substrate und der Oxidationsgeschwindigkeit der Kupferschichten zweifellos bestehen. Umfassende morphologische Untersuchungen von Kupferschichten auf sämtlichen hier untersuchten Substraten im Transmissions-Elektronenmikroskop, welche diese Abhängigkeiten einer Klärung näherbrächten, existieren nicht.

Die Zusammenhänge zwischen Hygroskopizität der Substrate, der Morphologie der Aufdampfschicht, den Eigenschaften der postulierten Wasseradsorptionsschicht und der eigentlichen Kupferoxidation sind also recht komplex und können mit dem in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungs- und Datenmaterial nicht endgültig erklärt werden. Das entwickelte Modell (vgl. 4.6.3.) liefert aber zumindest eine plausible Interpretation des Reaktionsmechanismus und dürfte weitergehenden Untersuchungen dieser Art eine brauchbare Grundlage bieten.

6. Zusammenfassung

Ein möglicher Einfluss des Substrats auf die Reaktivität einer darauf abgeschiedenen dünnen Schicht war Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Zwei verschiedene Gründe für einen solchen Einfluss können diskutiert werden.

Epitaktisch aufgewachsene Depositschichten können eine aus der Anpassung ans Kristallgitter des Substrats resultierende verzernte Struktur und damit eine erhöhte Innere Energie aufweisen. Diese bewirkt direkt eine erhöhte chemische Reaktivität, da die Aktivierungsenergie für eine gegebene Reaktion um den entsprechenden Energiebetrag reduziert wird.

An unverzerrten Proben kann eine veränderte chemische Reaktivität beobachtet werden, wenn die Wechselwirkung zwischen Substrat und Deposit einen alternativen Reaktionsmechanismus mit niedrigerer Aktivierungsenergie begünstigt. Ein System, welches diese letztgenannte Eigenschaft aufweist, wurde in dünnen Kupferaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden als Substrate gefunden. Die röntgenographisch gemessene Kinetik ihrer Oxidation konnte mit Hilfe morphologischer Daten aus transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen interpretiert und ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden.

Kupfer bildet beim Aufdampfen auf allen untersuchten einkristallinen Substraten ((100)-Spaltflächen von KCl, KBr

und NaBr) schon oberhalb 50°C epitaktisch orientierte Schichten mit (100)-Orientierung. Diese Kupferschichten oxidieren bei Raumtemperatur an Luft, solange sie sich auf dem Substrat befinden, rasch zu Cu_2O . Dabei treten mehrere Orientierungsbeziehungen zum Edukt Cu auf. Folgende vier Beziehungen der Ebenen zueinander konnten festgestellt werden: $(100)\text{Ox} // (100)\text{Me}$, $(11\bar{1})\text{Ox} // (100)\text{Me}$, $(0\bar{1}1)\text{Ox} // (100)\text{Me}$ und $(2\bar{1}1)\text{Ox} // (100)\text{Me}$ (Me: Kupfer, Ox: Kupfer(I)-oxid). Die Beziehung der kristallographischen Achsen zueinander lautet dabei immer $[011]\text{Ox} // [011]\text{Me}$.

Die Oxidationsgeschwindigkeit nimmt mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft stark zu und ist zudem auch wesentlich vom verwendeten Substrat abhängig. Ein wichtiges Ergebnis ist die Tatsache, dass die erhöhte Reaktivität an feuchter Luft ausschliesslich auf einem Einfluss des Substrates beruht. Vom Substrat losgelöste Schichten wiesen bei Raumtemperatur eine massivem Kupfer vergleichbare Stabilität auf.

Der Reaktionsverlauf von $500 \text{ \AA}$ dicken Kupferschichten auf verschiedenen Substraten konnte mit dem Röntgendiffraktometer durch Messung der Peakintensität ausgewählter Kupferreflexe kontinuierlich verfolgt werden. Experimente an Kupferaufdampfschichten auf (100)Spaltflächen von KCl und KBr führten zu ersten quantitativen Angaben über den Reaktionsverlauf mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

Aus den morphologischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufes an Kupferschichten auf KCl-(100)-Spaltflächen mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskopes konnten Anhaltspunkte zur Interpretation der Reaktionskinetik gewonnen werden. Es zeigte sich, dass die Oxidation im Submikroskopischen von den Rändern der Kupferkörner, welche die Schicht aufbauen, ausgeht. Einzelne besonders stark fehlgeordnete Kupferkristallite dienen ebenfalls in der Anfangsphase als Keimbildungsorte.

Auf diese Keimbildungsphase, welche relativ schnell abläuft, folgt eine langsamer verlaufende Wachstumsphase (Hauptphase). Sie lässt sich gut mit einem quadratischen Wachstumsgesetz mathematisch beschreiben. Die quadratische Abhängigkeit des Wachstums ist dabei durch das kontinuierliche Fortschreiten der Reaktion in allen Richtungen und die sich hauptsächlich in zwei Dimensionen erstreckende Probenform bedingt.

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Substratmaterial genauer zu erfassen, wurden Oxidationsversuche an Kupferschichten gleicher Dicke wie oben (500 Å) auf Presspillen von KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr und RbI vorgenommen. Da diese Alkalihalogenide im Vergleich zu den Natrium- und Cäsiumverbindungen nur mässig hygroskopisch sind und auch keine Hydrate bilden, waren sie für diese Untersuchungen besonders geeignet. Die Oxidationsgeschwindigkeiten der untersuchten Kupferschichten auf Presspillen nehmen bei der Kalium- und bei der Rubidiumreihe im gleichen Sinne von Chlorid zu Bromid zu Iodid stetig zu. Der Einfluss

des Kations (K^+ , Rb^+) ist dagegen gering: Es werden für verschiedene Salze mit den gleichen Halogenidanionen etwa dieselben Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Die Feuchtigkeitsabhängigkeit wird auch bei Kupferschichten auf Presspillen im gleichen Sinne beobachtet, wie bei solchen auf (100)-Spaltflächen von KCl und KBr. Auch die Reaktionskinetik kann mit denselben mathematischen Ansätzen beschrieben werden, sodass angenommen werden muss, dass für beide Systeme gleiche oder zumindest sehr ähnliche Reaktionsmechanismen gelten.

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von Wasserdampfdruck und Substrat wurde folgendes Modell entwickelt: Mindestens ein Teil der notwendigen Reaktionsschritte (Redoxprozess und Materialtransport) spielt sich in einer Wasseradsorptionsschicht auf der Probe, vor allem in Spalten und Poren der Kupferschicht ab. Der Redoxprozess führt dabei zu ionischen Zwischenprodukten $[CuX_n]^{(n-1)-}$ und OH^- , wobei $X = Cl, Br$ oder I (je nach Substrat) und $n = 2, 3$ oder 4 . Die Bildung der Kupfer(I)-halogenidkomplexe bewirkt eine Stabilisierung des $Cu(I)$ -ions und wird damit zu einer treibenden Kraft der Reaktion. Das Endprodukt Cu_2O wird schliesslich durch Reaktion der beiden Zwischenprodukte unter Freisetzung von Halogenidionen und Wasser gebildet. Wie aus der Gleichgewichtsbedingung für diese Reaktion ersichtlich ist, steht die Bildungsgeschwindigkeit des Kupfer(I)-oxids direkt mit der Komplexbildungskonstanten der Kupfer(I)-halogenidkomplexe und mit der Halogenidionenkonzentration in der Wasseradsorptionsschicht in Beziehung.

Anhaltspunkte zur Abschätzung der Halogenidionenkonzentration in der Wasseradsorptionsschicht konnten nicht gefunden werden. Eine für alle Substrate geltende Korrelation zwischen der Löslichkeit der entsprechenden Alkalihalogenide und den gemessenen Oxidationsgeschwindigkeiten der Kupferschichten besteht nicht. Dasselbe gilt auch für den eng mit der Löslichkeit in Zusammenhang stehenden Wasserdampfdruck über der gesättigten Lösung der Substratsalze (Mass für deren Hygroskopizität).

Als eine wichtige Vorbedingung für die erhöhte Reaktivität der Kupferschichten ist aber dennoch die Hygroskopizität der verwendeten Substrate anzusehen. Es darf nicht übersehen werden, dass die Verhältnisse im Reaktionssystem noch wesentlich komplexer sind als dies das oben dargestellte Modell beschreibt. Die Morphologie der Kupferschichten (Häufigkeit und Dimensionen von Poren und Spalten zum Beispiel) ist dabei ebenso bedeutsam wie z.B. die chemischen Eigenschaften der Substrate und deren Anionen. Durch unterschiedliche Morphologie können die Schichten stark verschiedene Adsorptionsfähigkeiten zeigen, welche gemäss obigem Modell für ihr Oxidationsverhalten entscheidend sind. Als Beispiel dafür kann die festgestellte unterschiedliche Reaktivität von Kupferschichten auf KCl-Einkristallspaltflächen verglichen mit solchen auf KCl-Presslingen angeführt werden.

Die Eigenschaften, welche die Wechselwirkungen zwischen Alkalihalogeniden als Substrate und einer darauf ab-

geschiedenen Kupferschicht beeinflussen, sind recht vielfältig. Als wichtigste Parameter gelten dabei die Morphologie der Schichten, die Hygroskopizität der Substrate und die chemischen Eigenschaften des einwertigen Kupfers in wässriger Umgebung. Das Zusammenwirken all dieser Einflussgrößen konnte in dieser Arbeit nur unvollständig beschrieben werden, da die Untersuchungen auch methodisch recht aufwendig sind. Zur weiteren Abklärung des Reaktionsverhaltens dünner Kupferschichten auf Alkalihalogeniden müsste vor allem die Morphologie des Oxidationsvorganges auf verschiedenen Substraten noch eingehender studiert werden. Zur Untersuchung der Probenzusammensetzung während des Oxidationsvorganges, zur Identifizierung von Zwischenprodukten, deren struktureller Charakterisierung und der Abklärung der effektiven Transportmechanismen müssten neue Methoden entwickelt werden. Alle zu wählenden neuen Untersuchungsmethoden müssten aber eine kontinuierliche Messung unter den Reaktionsbedingungen erlauben.

7. Literaturverzeichnis

- [1] L.Holland, 'Vacuum deposition of thin films',
Chapman and Hall Ltd., London 1970
- [2] H.G.Schneider in 'Advances in epitaxy and endotaxy',
Elsevier, Amsterdam 1976
- [3] B.Aasper, Dissertation Universität Zürich 1975
- [4] J.A.DelCueto, N.J.Shevchik, J.Phys. C11(1978), L833
- [5] I.Franco, N.K.Patel, P.F.Patel, J.Inst.Chemists (India)
49(1977), 105
- [6] A.Rönnquist, H.Fischmeister, J.Inst.Met. 89(1960), 65
- [7] M.O.Keeffe, J.O.Bovin, Am.Mineral. 63(1978), 180
- [8] N.Datta, J.W.Jeffery, Acta Cryst. B34(1978), 23
- [9] T.N.Rhodin, J.Amer.Chem.Soc. 72(1950), 5102
- [10] T.N.Rhodin, J.Amer.Chem.Soc. 73(1951), 3144
- [11] R.F.Tylecote, J.Inst.Met. 78(1950), 259
- [12] H.Wieder, A.W.Czanderna, J.Phys.Chem. 66(1962), 816
- [13] E.G.Clarke, A.W.Czanderna,
Thin solid films 12(1972), 443
Surf.Sci. 49(1975), 529
- [14] A.W.Czanderna, F.L.Boyko, J.Vac.Sci.Technol.
9(1972), 393
- [15] A.W.Czanderna, J.Phys.Chem. 69(1965), 3607
- [16] W.A.Jesser, I.W.Matthews, J.Cryst.Growth 5(1969), 83
- [17] 'The Handbook of Chemistry and Physics', 58th.Ed.,
CRC-Press Inc. , Florida 1977
- [18] M.Rüegg, Lebensmittel Wiss.Technol. 13(1980), 22

- [19] L.Greenspan, J.of Research NBS, 81A(1971), 89
- [20] L.Vossen in 'Physics of thin films' 9(1977), 1
- [21] T.J.Coutts, 'Electrical conduction in thin metal films', Elsevier, Amsterdam 1974
- [22] P.Wissmann in 'Springer tracts in modern physics' 77(1975)
- [23] T.J.Gray, Discuss.Faraday.Soc. 8(1950), 250
- [24] T.J.Gray, Nature 162(1948), 260
- [25] W.E.Garner, T.J.Gray, F.S.Stone, Proc.Roy.Soc , A197(1949), 294, 305 und 314
- [26] A.Stahel, Schweiz.Min.Petr.Mitt. 55(1975), 577
- [27] B.Delmon, 'Introduction à la cinétique hétérogène', Edition Technip., Paris 1969
- [28] V.V.Boldirev in 'Studies in surf.sci.and catalysis' 22(1979)
- [29] C.H.Bamford, C.F.H.Tipper, 'Reactions in the solid state', 22(1980)
- [30] A.Reller, Dissertation Universität Zürich 1981
- [31] L.G.Sillen, 'Stability constants of metal ion complexes', Chem.Society, London 1964
- [32] H.Klug, L.Alexander, 'X-ray diffraction procedures' Wiley&Sons, N.Y. 1974
- [33] A.T.Gwathemey, K.R.Lawless, Acta Met. 4(1956), 153
- [34] I.H.Ho, R.W.Vook, J.Cryst.Growth 44(1978), 561
- [35] B.Borie, C.J.Sparks, V.J.Cathcart, Acta Met. 10(1962), 691
- [36] J.P.G.Farr, A.J.S.McNeil, Surf.Technol. 8(1979), 399
- [37] D.N.Batschelder, R.O.Simmons, J.appl.Phys. 26(1965), 2864

Lebenslauf

Am 16. Januar 1951 wurde ich, Lukas Friedrich Eugen Beck als Bürger von Winterthur/ZH und Schaffhausen in Winterthur geboren, wo ich auch Primar- und Sekundarschule absolvierte. Im Jahre 1967 trat ich in die Kantonschule 'Büelrain' in Winterthur ein, welche ich im Sommer 1971 mit der kantonalen zürcherischen Handelsmatura abschloss.

Im Herbst desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Ende 1976 erwarb ich das Diplom in anorganischer Chemie mit Nebenfach Biologie.

Seit 1. April 1977 bin ich als Assistent am anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich tätig. Dort entstand unter Leitung der Herren Professoren H.R.Oswald und J.R.Günter die vorliegende Dissertation.

Während des Studiums besuchte ich Vorlesungen, Kurse und Praktika folgender Dozenten und Lehrbeauftragter:

H.Arend, B.Bachofen, E.Batschelet, E.Brun, C.Claude, A.Dreiding, E.Dubler, D.H.Eugster, H.Fischer, R.Grauer, J.R.Günter, K.Hanselmann, H.J.Hediger, M.Hesse, E.Kaldis, O.Kübler, W.Kündig, H.Labhart, K.de Lorenzo, W.Ludwig, H.U.Nissen, H.R.Oswald, W.von Philipsborn, O.Rohweder, H.Schmid, V.Schmid, H.Streuli, B.Thüeler, M.Textor, S.Veprek, M.Visconti, G.Wagnière, H.Werner, O.Woodtli, A.Wyttenbach.

